



HAL
open science

Etude physico-chimique des vernis d'un corpus d'instruments de musique européens du 15e au 18e siècle - approche historique et perspectives de conservation

Jean-Philippe Echard

► To cite this version:

Jean-Philippe Echard. Etude physico-chimique des vernis d'un corpus d'instruments de musique européens du 15e au 18e siècle - approche historique et perspectives de conservation. Héritage culturel et muséologie. Muséum National d'Histoire Naturelle, 2010. Français. NNT : . tel-01442832

HAL Id: tel-01442832

<https://hal.science/tel-01442832>

Submitted on 21 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
ECOLE DOCTORALE « SCIENCES DE LA NATURE ET DE L'HOMME »
(ED 227)

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Discipline : **Chimie**

Présentée et soutenue publiquement par

Jean-Philippe ÉCHARD

le 20 mai 2010

**ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES VERNIS D'UN CORPUS D'INSTRUMENTS DE
MUSIQUE EUROPÉENS DU 15^E AU 18^E SIÈCLE
APPROCHE HISTORIQUE ET PERSPECTIVES DE CONSERVATION**

Sous la direction de : **Monsieur Bertrand LAVÉDRINE**

JURY

M. Pierre LASZLO	Professeur émérite	Université de Liège, Ecole Polytechnique	Président
M. Oscar CHIANTORE	Professeur	Université de Turin	Rapporteur
M. Renato MEUCCI	Professeur	Université de Milan	Rapporteur
M. René DE LA RIE	Directeur	Scientific Research Department, National Gallery of Art, Washington DC	Examineur
M. Stéphane VAIEDELICH	Responsable	Laboratoire du Musée de la musique, Cité de la musique, Paris	Examineur
Mme Françoise VIÉNOT	Professeur	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris	Examineur
M. Bertrand LAVÉDRINE	Professeur	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC) au Muséum National d'Histoire Naturelle, et du Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique à la Cité de la musique. Je tiens en particulier à remercier Monsieur Eric de Visscher, directeur du Musée de la musique, pour son soutien à ma recherche. J'espère qu'il trouvera dans ce travail des résultats à la hauteur de la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie le Professeur Bertrand Lavédrine, directeur de thèse et directeur du CRCC, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail dans le cadre d'une thèse de doctorat, pour m'avoir guidé au long de ma recherche, en particulier dans la rédaction des publications et du mémoire, tout en me permettant une grande autonomie de travail.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Stéphane Vaiedelich, mon responsable au Laboratoire du Musée de la musique. Il a accepté que ce projet se réalise sous cette forme et l'a supporté au sein de notre institution tout au long de ces presque quatre ans.

Madame le Professeur Françoise Viénot, troisième membre de mon comité de thèse, a su m'encourager, tout en me comblant de conseils empreints de rigueur scientifique, de bon sens et d'efficacité, je l'en remercie chaleureusement.

Je suis très honoré que les Professeurs Oscar Chiantore et Renato Meucci soient rapporteurs de mon travail. Les travaux de chimie analytique du Professeur Chiantore sur les matériaux du patrimoine culturel constituent des jalons majeurs de ce domaine et des références indispensables pour ma recherche. J'ai appris à connaître le Professeur Meucci pendant ces années de thèse, et son érudition généreuse sur les sources historiques et organologiques m'a été précieuse autant que plaisante.

Je remercie également Messieurs Joël Dugot et Thierry Maniguet, conservateurs au Musée de la musique, de m'avoir permis l'accès à des instruments sur lesquels a porté mon travail, et pour leur confiance et soutien.

Je remercie les responsables et gestionnaires de collections qui m'ont donné accès à des instruments : Madame Anne Forray-Carliier au Musée des Arts Décoratifs, Mesdames Analisa Bini et Laura Bognetti à l'Academia Santa Cecilia de Rome,

Madame Frances Palmer et Monsieur David Rattray à la Royal Academy of Music de Londres, Monsieur Gabriele Rossi-Rognoni à la Galleria dell'Accademia de Florence.

Ce travail de thèse n'a évidemment pas été effectué seul. De nombreuses personnes se sont investies dans un ou plusieurs des multiples aspects de ce travail pluridisciplinaire, prospectif et exploratoire.

Loïc Bertrand, de la plateforme IPANEMA, a été un partenaire précieux, que ce soit sur de nombreuses questions expérimentales ou sur l'orientation à donner aux recherches et aux publications.

Les contributions de Balthazar Soulier à ce travail ont été multiples, importantes et, comme nos interminables discussions, ne peuvent être résumées ici en quelques mots. Je le remercie tout particulièrement pour avoir aiguisé mon observation des vernis anciens de lutherie.

Christine Benoit au LC2RMF, puis Agnès Lattuati-Derieux, Sylvie Thao, Céline Egasse et Benoit Tiébaut au CRCC, m'ont formé à la pratique de la chromatographie en phase gazeuse ou ont effectué des analyses. Je les remercie de leur patience pour ces longues campagnes d'analyses.

Je suis très reconnaissant à Anne-Solenn Le Hô pour son expertise en caractérisation infrarouge et sa participation aux expériences synchrotron, à Elsa van Elslande pour m'avoir confié des pigments laqués, Jean-Jacques Ezrati et Clotilde Boust pour avoir effectué les mesures de micro-profilométrie optique, au LC2RMF.

Marine Cotte (ESRF), Eric Dooryhee et Jean-Louis Hodeau (Institut Néel) ont été des guides avertis pour mes premières expériences synchrotron, lors de l'école –décisive pour la suite de mes recherches– du GdR 2762 en octobre 2006.

Les expériences de micro-spectrométrie infrarouge sur rayonnement synchrotron n'auraient pas pu être réalisées sans la contribution importante de Laurianne Robinet (IPANEMA), de l'équipe de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL : Paul Dumas, Christophe Sandt et Frédéric Jamme, et de Danièle Jaillard (CCME Orsay) et Marie-Angélique Languille (IPANEMA) pour la préparation des échantillons par ultra-microtomie.

Au-delà de leur participation aux expériences synchrotron, Ludovic Bellot-Gurlet, Céline Paris et Céline Daher, au LADIR, ont réalisé toutes les expériences de

spectrométrie Raman. Gaël Latour, d'abord à l'INSP avec Mady Elias, puis à l'Insitut Fresnel, m'a permis d'évaluer le potentiel de la Tomographie en Cohérence Optique à l'étude des vernis. Alex von Bohlen (ISAS) m'a éclairé de ses compétences en microscopie électronique, avec générosité et malice. J'ai pu bénéficier de l'expertise et de l'instrumentation du MOLAB (Eu-Artech). Je remercie l'équipe de Perugia pour être venue effectuer les mesures les mesures au Musée de la musique : Bruno Brunetti, Costanza Miliani, Catia Clementi, Alessia Daveri, Brenda Doherty, Federica Presciutti. Avec le soutien du programme CUSBO/LASERLAB, j'ai pu expérimenter certaines techniques fluorimétriques avec Daniela Comelli et Austin Nevin de l'Istituto Politecnico de Milan. Je leur suis très reconnaissant de l'apport de leurs approches aux résultats de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Barbara Berrie, Michael Palmer, René de la Rie et Mathieu Thoury de la National Gallery of Art de Washington DC pour leur expertise, leur participation aux mesures ou leur amical et bienveillant soutien, ainsi qu'à Marika Spring, de la National Gallery de Londres, pour ses indications sur les pigments laqués.

Je remercie Florence Gétreau, Pierre Laszlo et Régis Bertholon pour m'avoir consacré de leur précieux temps, occasionnant d'enrichissants échanges.

Enfin, au cours de leur stage, Emmanuel de la Rochefoucauld, Johanna Muller et Sandy Blanc, au Musée de la musique, Estelle Netter, Adrien Bak et Sébastien Milleville au sein de l'équipe Vision du CRCC ont contribué à l'avancement du projet.

Au Musée de la musique, Valérie Malecki a été une collaboratrice rigoureuse, endurente et souriante pour la collecte et la saisie des centaines de recettes de vernis. Fabienne Gaudin a déniché certaines iconographies rares. Les discussions, autour d'un *espresso*, avec Philippe Bruguière, Sandie Le Conte et Marie-Anne Loeper-Attia m'ont permis de dégager quelques grains de sable des engrenages de ma recherche.

Au CRCC, Christine Capderou m'a permis d'accéder à certaines références bibliographiques, et l'accueil chaleureux de toute l'équipe m'a été précieux, tout au long de la période de la thèse.

Enfin, bien en dehors des laboratoires, plusieurs personnes me sont très chères. Il y a indiscutablement une part inestimable de ce travail qui revient à Christine, Camille et Enzo, tant ils m'ont accompagné, soutenu, diverti au cours de ces quatre années de monomanie !

Sommaire

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	13
1.1 Objectifs de l'étude.....	14
1.2 La spécificité des vernis d'instrument de musique.....	15
1.3 Terminologie.....	16
1.3.1 De la peinture de chevalet à l'instrument de musique : vernis, liants, et couleurs.....	17
1.3.2 Conclusion.....	19
1.4 L'histoire matérielle des vernis d'instruments de musique.....	20
1.4.1 Le "vernis original".....	20
1.4.2 Les transformations naturelles et anthropiques du vernis au cours du temps.....	20
1.4.3 Instruments abandonnés ou pas ?.....	22
1.5 La prise en compte du vernis dans les valeurs patrimoniales de l'instrument de musique.....	22
1.5.1 Valeur d'ancienneté.....	22
1.5.2 Valeur historique.....	24
1.5.3 Valeur d'association.....	24
1.5.4 Valeur d'usage.....	25
1.5.5 Valeur esthétique.....	26
1.5.6 Valeur de recherche et d'éducation technique.....	26
1.5.7 Conclusions.....	27
ETUDE HISTORIQUE.....	29
1> CONTEXTE HISTORIQUE DE LA FACTURE INSTRUMENTALE, DEFINITION DE LA PERIODE D'ETUDE.....	31
1.1 Une brève histoire de la lutherie occidentale.....	31
1.1.1 Les facteurs d'instruments de musique.....	31
1.1.2 Evolution des techniques de fabrication et émergence du violon.....	32
1.1.3 Evolutions et disparitions.....	33
1.2 Définition de la période d'étude : le vernis dans la facture européenne occidentale jusqu'au 18 ^e siècle.....	35
1.2.1 Limites historiques et géographiques de l'étude.....	36
1.2.2 Quelle représentativité ?.....	36
2> LES SOURCES HISTORIQUES.....	37
2.1 Les recettes de vernis.....	37
2.1.1 Les recettes spécifiques aux instruments de musique.....	37
2.1.2 D'autres recettes de vernis.....	39
2.1.3 Résultats et discussion.....	42
2.2 Autres sources bibliographiques pour le vernissage.....	46
2.2.1 Autres sources bibliographiques au sujet du vernis de lutherie.....	46
2.2.2 Autres sources bibliographiques au sujet du vernis.....	50
2.3 Sources iconographiques.....	52
2.3.1 Iconographie des facteurs d'instruments.....	52
2.3.2 Iconographie musicale.....	53
3> LES DIFFERENTES HYPOTHESES SUR LES VERNIS ANCIENS DEPUIS LE 19 ^e SIECLE.....	55
3.1 De la couleur.....	57
3.2 De la sonorité.....	58
3.3 Des ingrédients et des procédés de vernissage.....	60
3.4 Du "secret" et des causes de la "décadence".....	65
4> CONCLUSION DE L'ETUDE HISTORIQUE.....	67
METHODOLOGIE ANALYTIQUE ET RESULTATS	69
1> ÉTAT DE L'ART.....	71
1.1 Introduction.....	71
1.2 Proposition d'un modèle de vernis d'instrument de musique.....	71
1.3 Revue des publications relatant des analyses de revêtements d'instruments de musique.....	72
1.3.1 Vernis.....	72
1.3.2 Les bois.....	76

1.4 Synthèse de ce qu'on sait et ce qu'on ignore encore.....	77
1.4.1 Méthodes analytiques choisies dans les travaux précédemment publiés.....	77
1.4.2 Types, origines et dates de fabrication des instruments de musique étudiés.....	81
1.4.3 Synthèse.....	82
2> METHODES ET METHODOLOGIE.....	85
2.1 Proposition d'un schéma analytique pour la caractérisation des vernis d'instruments de musique.....	85
2.1.1 Objectifs.....	85
2.1.2 Principe.....	86
2.2 Démarches préliminaires.....	87
2.3 Observations et analyses in situ.....	87
2.3.1 Observation / Photographie sous fluorescence UV.....	87
2.3.2 Microscopie et épifluorescence in situ.....	89
2.3.3 Spectrométrie de fluorescence X in situ.....	90
2.3.4 Spectrofluorimétrie in situ.....	92
2.4 Stratégie et protocole de prélèvement.....	96
2.5 Observations et analyses non destructives ou semi destructives pour le prélèvement.....	97
2.5.1 Microscopie optique et en épifluorescence.....	97
2.5.2 Micro-spectrométrie IRTF.....	98
2.5.3 Micro-spectrométrie Raman.....	103
2.5.4 Diffraction des rayons X.....	107
2.5.5 Microscopie électronique à balayage / EDX.....	108
2.6 Analyses destructives pour l'échantillon.....	113
2.6.1 CPG/SM.....	113
2.6.2 Py-CPG/SM.....	116
2.7 Exploration de nouvelles approches analytiques et d'observation.....	117
2.7.1 Techniques optiques.....	117
2.7.2 Techniques fluorimétriques.....	123
2.7.3 Spectrométrie IRTF in situ.....	124
Vers une méthodologie optimisée ?.....	126
3> RESULTATS.....	127
3.1 Corpus étudié.....	127
3.1.1 Répartition par famille d'instruments.....	127
3.1.2 Répartition par période de fabrication.....	128
3.1.3 Répartition par lieu de fabrication.....	129
3.1.4 Répartition par collection.....	130
3.2 Structure stratigraphique.....	130
3.3 Composition de la strate sous-jacente.....	133
3.4 Composition de la strate de surface.....	135
3.4.1 Identification de siccatifs.....	138
3.5 Mises en évidence de modifications du vernis.....	139
3.5.1 Retouches locales.....	139
3.5.2 "Tamponnages" ou revernissages.....	141
3.5.3 Influence du jeu musical et des manipulations sur la composition du vernis et du bois.....	141
4> CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE.....	143
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	151
TABLE DES FIGURES.....	167
TABLE DES TABLEAUX.....	170
ANNEXES.....	171
LISTE DES SIGLES ET ABBREVIATIONS UTILISES.....	171
<i>Techniques d'analyse</i>	171
<i>Organisations</i>	172
RECETTES ANCIENNES DE VERNIS D'INSTRUMENTS DE MUSIQUE.....	173
<i>Recette du Manuscrit "Marciana"</i>	173
<i>Les deux recettes du manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne</i>	173
<i>Recette de Kunckel</i>	176
<i>Deux recettes dans la Kunst- und Werck-schul</i>	177
<i>La recette de Watin</i>	179
CONDITIONS EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE.....	181

<i>Observation / Photographie sous fluorescence UV</i>	181
<i>Microscopie et épifluorescence in situ</i>	181
<i>Spectrométrie de fluorescence X in situ</i>	181
<i>Spectrofluorimétrie in situ</i>	181
<i>Protocole de prélèvement et microtomie</i>	181
<i>Microscopie optique et en épifluorescence</i>	182
<i>Micro-spectrométrie IRTF</i>	182
<i>Micro-spectrométrie Raman</i>	182
<i>Diffraction des rayons X</i>	183
<i>Microscopie électronique à balayage / EDX</i>	183
<i>CPG/SM</i>	183
<i>Py-CPG/SM</i>	184
<i>Tomographie en Cohérence Optique</i>	185
<i>Mesures de la BRDF</i>	186
<i>Micro-profilométrie</i>	186
<i>Techniques fluorimétriques</i>	186
<i>Spectrométrie IRTF in situ</i>	187
INSTRUMENTS ETUDIES.....	188
TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYEES PAR INSTRUMENT ETUDIE.....	191
RESULTATS OBTENUS PAR INSTRUMENT ETUDIE.....	193
LISTE DES PUBLICATIONS ASSOCIEES A CETTE THESE.....	195

On a voulu voir dans ce tableau une chasse à l'éléphant, une carte de la Russie, la constellation de la Lyre, le portrait d'un pape déguisé en Henry VIII, une tempête dans la mer des Sargasses, ou ce polype doré qui pousse à la latitude de Java et qui sous l'action du citron éternue faiblement et trépassé dans un léger soupir.

Julio Cortazar

(Instructions pour comprendre trois tableaux célèbres, *in* Cronopes et Fameux, 1962)

Introduction générale

Antonio Stradivari est probablement le plus célèbre de tous les luthiers. Les violons qu'il a réalisés, de 1665 environ à sa mort en 1737, sont devenus des instruments légendaires. Son travail est considéré comme à l'apogée de la tradition crémonaise de lutherie, qui débuta avec Andrea Amati au milieu du 16^e siècle.

La réputation universelle acquise par ces instruments repose non seulement sur la qualité exceptionnelle de leur facture, mais aussi sur la part de mystère dont est enveloppée l'étape de vernissage. L'ignorance de la composition et de la structure des vernis de Stradivarius a contribué à la naissance d'un mythe autour d'une formulation secrète, à base d'ingrédients rares et mystérieux, conférant une sonorité inégalable aux instruments. De surcroît, l'intensité de sa coloration rouge, pourtant très transparente, la sensation de profondeur, le chatoiement de la lumière sur le bois sous-jacent qui paraît comme doré, ont fasciné des générations de luthiers, de musiciens et d'amateurs.

De telles qualités attribuées au seul vernis ne pouvaient que susciter l'intérêt et la curiosité. De très nombreuses hypothèses, souvent contradictoires, ont été émises à son sujet depuis plus de deux siècles. Mais, à l'évidence, ni les différentes théories, ni les quelques résultats expérimentaux apportés ne permettent aujourd'hui de comprendre clairement le processus de vernissage de Stradivari.

Une étude rationnelle des vernis de ce maître luthier, par une analyse chimique et structurale, peut apporter des informations sur les ingrédients et la mise en œuvre de son fameux vernis. Elargie à l'analyse de vernis d'autres luthiers, réalisés à d'autres époques, dans diverses aires géographiques, elle permettrait, en outre, d'apporter un éclairage plus général sur l'évolution et la richesse du contexte technique et esthétique du vernissage d'instruments de musique.

Car de multiples questions subsistent : Le vernis appliqué sur les instruments de Stradivari est-il spécifique à ce luthier ? D'ailleurs, comment vernissait-on les instruments de musique avant le 19^e siècle ? Plus particulièrement, quels étaient les

gestes, les procédés des luthiers pour vernir les violons et les luths ? Existe-t-il des "écoles" de vernissage, c'est-à-dire une variabilité géographique ou temporelle dans l'Europe des 15^e aux 18^e siècles ? Le vernis d'un instrument de musique est-il similaire, ou différent, des autres vernis employés sur le mobilier ou pour les peintures de chevalet ?

Au-delà d'une finalité strictement "archéométrique", utile pour accroître nos connaissances sur l'histoire des techniques et la compréhension entre la composition d'un vernis et ses qualités optiques ou esthétiques, une telle approche nourrirait certaines réflexions en matière de conservation : Comment doit-on ou peut-on conserver ces vernis ? Dans le contexte muséal, quels sont les risques liés à la conservation d'instruments vernis, susceptibles d'être manipulés et utilisés lors de concerts ou d'enregistrements ? Certains vernis sont-ils plus "stables" que d'autres ? Comment évaluer leur état de conservation ?

La recherche menée dans le cadre de ce doctorat propose des éléments de réponse à ces questions en confrontant les sources historiques aux artefacts qui nous sont parvenus et que nous avons pu examiner. Les sources écrites et iconographiques ayant trait aux techniques de vernissage sont présentées et discutées. Puis, une méthodologie d'analyse des vernis anciens est présentée, accompagnée des premiers résultats sur un corpus d'instruments de collections muséales. Enfin, des perspectives, en termes d'histoire des techniques de vernissage, et de conservation des instruments de musique vernis, sont proposées.

1.1 Objectifs de l'étude

L'objet de cette étude est le vernis employé en lutherie, jusqu'au 18^e siècle, en Europe. La lutherie est, au sens moderne et communément accepté, la fabrication des instruments à manche et à cordes. Notre étude porte donc sur les vernis des instruments des familles du luth, du violon, des cistres, des vihuelas, des guitares, etc. Le vernissage consiste à appliquer une ou plusieurs couches de vernis, de compositions identiques ou différentes. Ces revêtements ont une fonction protectrice et/ou une fonction décorative. Nous verrons que l'on prête aussi à certains vernis de lutherie une fonction acoustique.

Nous décrirons des caractères propres, d'ordre physico-chimique, de vernis apposés sur les instruments de musique anciens – produits avant le 18^e siècle, en Europe,

que ces instruments assurent aujourd'hui leur fonction comme "instruments" au sens d'"outils" ou qu'ils aient acquis un statut patrimonial d'objets d'art, s'intégrant par exemple à une collection nationale.

Cette étude se fixe deux objectifs :

- L'enrichissement des connaissances sur les matériaux et procédés anciens de vernissage d'instruments de musique ;
- Une définition de l'état physico-chimique du vernis en tant que partie indissociable d'un objet patrimonial, permettant une meilleure définition des risques et l'établissement de recommandations en matière de conservation.

1.2 La spécificité des vernis d'instrument de musique

L'une des caractéristiques majeures du vernissage des instruments de musique (luths, violons,...) est que l'ensemble du revêtement doit être transparent. Le support "bois" joue en effet un rôle fondamental dans l'apparence de l'objet terminé, en opposition à celui des peintures décoratives (meubles peints, peintures, etc.), où des aplats colorés opaques masquent le support [Padding]. Ici, toutes les strates du vernis, ainsi que les structures visuellement perceptibles du bois, participent, dans une intime complémentarité, à l'apparence visuelle de la surface de l'instrument verni.

Traditionnellement, l'apparence du vernis est un critère décisif pour permettre aux luthiers et experts de déterminer l'origine et le fabricant d'un instrument [Padding 2005]. Ainsi s'accordent-ils pour reconnaître des caractères communs aux revêtements observés sur les violons italiens faits entre 1550 et 1750 et à les dénommer "verniss classiques". Ils y ajoutent parfois quelques précisions quant à la ville d'origine (verniss crémonais, vénitien, milanais).

Paradoxalement, cette catégorie des "verniss classiques" rassemble des verniss de couleur, d'épaisseur parfois très variées, mais aussi avec des propriétés mécaniques (comportement à l'usure, motifs d'usure, plasticité,...) diverses. Aussi est-il légitime de se questionner sur la pertinence de ce regroupement, en particulier si l'on compare des verniss aussi différents que ceux d'Andrea Amati et ceux de Nicolo Gagliano.

Toutefois, malgré ces disparités, les "verniss classiques" partagent deux caractéristiques qui permettent aux spécialistes de les reconnaître et de les affilier. Ce n'est pas tant à la couleur ou à une sensation de "dureté" que l'expert les distingue, mais

à une certaine apparence visuelle "vibrante", "lumineuse", difficile à caractériser et qui s'exprime encore lorsque le vernis est partiellement usé [Padding 2003]. A cela s'ajoute une excellente résistance des fibres du bois à l'encrassement.

Nous touchons ici à une difficulté majeure de ce domaine où l'identification des vernis a reposé (et repose encore) uniquement sur des critères perceptifs. Guidée par une forme d'empirisme, cette expertise est fondée sur un ensemble de critères subjectifs, voire sensibles, et non pas sur des mesures quantifiables et rationnelles. Dans ce travail, nous tenterons en particulier d'établir une méthodologie objective d'acquisition d'éléments factuels sur les vernis, afin de contribuer, dans une certaine mesure, à leur identification.

1.3 Terminologie

Avant d'aller plus loin dans la présentation de ce travail, il convient de bien s'accorder sur ce que nous entendons par vernis en proposant une définition adaptée au domaine de la facture instrumentale, et en particulier celle des instruments à cordes frottées ou pincées. Il va de soi que cette définition va s'appuyer sur les définitions courantes en usage dans des domaines connexes comme ceux de la peinture de chevalet ou du mobilier, sans nécessairement épouser les mêmes contours.

Dans le contexte général, le vernis est communément défini comme "*une solution résineuse qui laisse sur le corps où on l'applique, après évaporation ou solidification, une pellicule unie et qui sert à le décorer ou à le protéger*" [Vernis 2003]¹.

Cette définition simple appelle quelques commentaires : Le vernis est défini comme étant un liquide (destiné à être appliqué sur une surface), et non pas comme le film solide qui se forme après évaporation ou solidification. *Stricto sensu*, ce n'est que par extension que "verniss" définit aussi le film solide, qui est l'objet de notre étude. Aucune des définitions générales n'évoque une stratification, un système multicouches, ni une préparation de la surface, etc. Le film solide ici défini est monocouche. Enfin, le vernis y est défini, entre autres, par sa fonction, son rôle, sa destination : modification de l'état de surface (rendre lisse, brillant), protection et "décoration" de l'objet. Dans ce contexte général, il n'est bien sûr jamais évoqué un possible rôle acoustique du vernis sur l'objet qu'il recouvre.

¹ La définition est très similaire dans de nombreux dictionnaires généralistes.

1.3.1 De la peinture de chevalet à l'instrument de musique : vernis, liants, et couleurs

A ce stade, il nous paraît intéressant d'établir une analogie entre l'élaboration des vernis de lutherie et celle des couches picturales de peinture de chevalet, que ce soient par les matériaux ou les techniques mis en oeuvre [Berrie 2008, Vaiedelich 2008].

Cette proposition est source de confusion car le même vocable couvrira deux sens différents selon que l'on se place dans le domaine de la lutherie ou dans celui de la peinture. La peinture de chevalet a bénéficié de nombreuses contributions académiques qui ont abouti à plusieurs propositions en matière de terminologie. Nous les poserons en regard des réflexions en cours sur le vernis de lutherie, afin de mieux introduire nos choix terminologiques, se fondant sur des similitudes fonctionnelles.

1.3.1.1 Lutherie

Il existe diverses définitions du mot "vernis" dans le monde de la lutherie, et peu de réflexions y ont été consacrées en comparaison avec le domaine de la peinture. Le terme "vernis" semble correspondre soit à l'ensemble des couches déposées sur l'instrument "en blanc", soit uniquement aux couches appliquées par dessus le "fond de bois", qui sont des préparations de la surface du bois. Dans cette dernière acception, on peut aussi trouver l'expression "vernis coloré".

Ces différences peuvent s'expliquer, par exemple, par des variantes dans les techniques de vernissage : ainsi, ces deux acceptions définissent la même chose, si le vernis n'est composé que d'une seule couche.

Padding propose de clarifier la terminologie [Padding, Padding 2005] en définissant cinq opérations qui correspondent à des étapes dans l'application du système de revêtement (*coating system*) pour un "vernis classique" :

- 1 Apprêter le bois. (*apprêt/priming ; to prime : to apply the first color, coating, or preparation to*). Fonctions possibles : stabiliser, durcir le bois, protéger la fibre contre l'usure et la saleté, lui donner une couleur, plus de transparence, maximiser la réflexion de la lumière.

- 2 Encoller (étanchéifier) le bois. (*sealer : a coat applied to prevent subsequent coats of paint or varnish from sinking in*). Fonctions possibles : Empêcher les couches suivantes de pénétrer dans le bois².
- 3 Préparer le bois (*ground layer, grounding : to provide a stable and even foundation for the painting*). Fonctions possibles : lissage de la surface (remplit les pores du bois). C'est l'équivalent transparent de la "couche de préparation" ou *gesso* en peinture de chevalet. Améliore et homogénéise l'affinité chimique, avec la strate du dessus (autres dénominations : fond de bois, fond dur, préparation).
- 4 "Peindre" la surface (appliquer une couleur). Pour obtenir des couleurs aussi intenses avec des couches si fines, en particulier sur certains instruments tardifs de Crémone, les vernis contenaient certainement des pigments. Ceci les rapprocheraient donc de couches de peinture (dénominations : vernis, vernis coloré).
- 5 Vernir : protéger la peinture de son environnement, et homogénéiser l'état de surface (autre dénomination : finition).

1.3.1.2 Peinture de chevalet

D'après Petit, le vernis d'une peinture est le revêtement protecteur et/ou décoratif constitué par une seule phase continue. Le vernis peut être incolore ou coloré. Dans ce dernier cas, le colorant est alors dispersé à l'état moléculaire dans la phase continue [Petit 1991]. Le vernis se distingue du glacis qui est une matière picturale, c'est-à-dire une couche de peinture translucide, volontairement colorée [Simonot 2002]. La différence subtile entre glacis et vernis repose d'abord sur la fonction de ces couches. Les vernis ont un rôle protecteur et sont appliqués généralement de façon uniforme, alors que le glacis rentre dans la composition picturale. La nature et la concentration des matières colorantes sont une autre source de distinction. Alors que les glacis contiennent des pigments diffusants, les vernis, même colorés, en sont en principe dépourvus³.

² L'encollage est, en lutherie, une protection (au moins de la table d'harmonie en résineux) qui empêche le vernis de pénétrer dans les pores du bois, ce qui provoquerait des taches aux endroits où le fil est tranché [Millant 1979, p.96].

³ On désigne comme matière colorante une matière, soluble ou non, susceptible de communiquer sa teinte à un milieu dans lequel elle est mise en solution, en suspension ou en émulsion. Cette matière colorante peut être naturelle ou synthétique, minérale ou organique. Parmi les matières colorantes, on distingue les pigments et les colorants (solubles). Par opposition aux pigments, insolubles et pouvant fournir une peinture opaque, un colorant est une substance, soluble ou non, ayant un pouvoir opacifiant très faible. Les colorants (solubles) peuvent être utilisés directement pour obtenir des vernis colorés. Ils peuvent

Simonot propose ainsi de définir un vernis comme une couche non diffusante (absence totale de particules diffusantes) et un glacis comme une couche légèrement diffusante (particules diffusantes très diluées). Un vernis modifie l'aspect (saturation et brillant) d'une peinture opaque par un changement essentiellement de surface. Il est en principe incolore. Un glacis produit la couleur dans son volume. Posées sur un fond blanc, les couches de glacis donnent l'impression qu'une lumière diffuse provient de ce fond [Simonot 2002].

1.3.2 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous allons étudier les revêtements multicouches de matières filmogènes appliquées sur le bois des instruments de musique, c'est-à-dire décrire l'ensemble des opérations visant à appliquer des films sur un instrument "en blanc" (c'est-à-dire non verni).

Nous appellerons **vernis** le système complet, éventuellement multicouche appliqué sur le bois de l'instrument "en blanc".

Pour décrire un revêtement de faible épaisseur présentant une certaine homogénéité d'apparence, de composition, des caractères spécifiques et des interfaces claires, nous utiliserons le terme de **strate**, réservant ainsi le terme **couche** au geste du vernisseur, à l'application d'une matière filmogène sur la surface de l'instrument. La constitution d'une strate (observée) pourra avoir nécessité l'application d'une ou plusieurs couches.

En présence de plusieurs strates dans un vernis, elles seront désignées en les numérotant à partir du bois, de bas en haut de la stratigraphie.

En conclusion de ce travail, nous tenterons d'élucider les aspects fonctionnels tels qu'ils pouvaient être perçus par le luthier (*i.e.* ses intentions), afin de mieux établir des liens entre les matériaux, les procédés et les résultats escomptés par le luthier.

1.4 L'histoire matérielle des vernis d'instruments de musique

1.4.1 Le "verniss original"

Dans le domaine de la facture instrumentale, le **verniss original** est le verniss attribué à l'auteur principal de l'instrument, ou appliqué sous son contrôle. Nous utiliserons cette expression dans cette acception.

Les objectifs de notre étude impliquent que nous nous intéressons au verniss original des instruments étudiés. Ce caractère peut être défini, d'un point de vue temporel, comme l'état du verniss appliqué par le luthier quand il l'estime achevé (à la vente, à la livraison...)⁴.

Faute de sources bibliographiques et de témoignages historiques, les intentions du luthier nous échappent *a priori*⁵. L'étude du verniss original ne peut donc être que déductive, à partir des traces matérielles qui composent l'instrument étudié. Il faudra en particulier lever "les voiles du temps" tels que le vieillissement naturel du verniss ou les actions anthropiques d'usure, de retouches et de revernissage, qui sont autant d'obstacles perturbant l'étude du verniss original.

1.4.2 Les transformations naturelles et anthropiques du verniss au cours du temps

Le "verniss original" n'existe plus et n'a peut-être jamais existé.

Les phénomènes liés au vieillissement naturel comprennent :

- Un changement de couleur : les films de verniss à base de résines naturelles et d'huiles tendent à jaunir ou à se décolorer. Cette évolution peut conduire à un assombrissement du verniss. Ce phénomène est d'autant plus perceptible qu'il est très souvent hétérogène sur la surface de l'instrument.
- La présence de *chanci*, de réseaux de craquelures d'âge, qui peuvent se présenter suivant des motifs spécifiques sur les instruments de la famille du violon [de Bruyn-Ouboter 2004, de Bruyn 2008]. Ces craquelures ont une

⁴ Il peut s'écouler un temps certain entre les premier et second temps, par exemple pour laisser évoluer un verniss à l'huile vers un état (de séchage, de dureté, etc.) satisfaisant.

⁵ Quel rôle, quelle fonction attribue-t-il au matériau qu'il applique, à tel ou tel ingrédient, geste, procédé ?

influence sur la réflexion de la lumière à la surface de l'instrument. Elles sont parfois estompées par les "tamponnages" d'entretien de l'instrument.

Au delà des phénomènes de vieillissement naturel des constituants chimiques, il faut considérer les modifications du vernis par les interventions anthropiques, principalement celles du musicien et/ou du luthier chargé de l'entretien de l'instrument. Parmi celles-ci, on compte :

- Les "accidents" : Ce sont en général de petits enfoncements (de l'ordre du millimètre) résultant du choc d'un objet plus dur avec l'instrument. Les plus fréquents sont des impacts d'ongle (pour le violon : au démanché, en haut à droite de la touche), de hausse ou de bouton d'archet. Très localisés mais parfois nombreux, ils sont souvent comblés de crasse, de produits d'entretien, ou intentionnellement masqués avec des pigments sombres, et sont peu visibles à première vue.
- Les zones usées, qui sont quant à elles dues à un contact répété du menton, de la main, des doigts, avec le vernis de la table ou des éclisses, du crin de l'archet avec les bords de table dans les "C" (pour prendre l'exemple du violon), des vêtements du musicien avec celui du fond d'un violon ou de la caisse d'un luth, et à l'abrasion progressive qui en résulte. L'étendue de ces zones peut être très variable (de quelques centimètres carrés à la quasi totalité de la table ou du fond).
- Les gestes d'entretien du vernis. Lorsque le musicien passe un chiffon sur son instrument, ou le luthier un tampon imprégné d'une substance (benjoin, gomme-laque dans de l'alcool, huile d'amande douce, etc.), cela génère d'une part des phénomènes complexes d'usure (comblement des creux, et abrasion des arêtes), et d'autre part, de fouissage⁶ et de véhiculage⁷ du vernis par le tampon.

Ces interventions modifient par ailleurs l'état de surface de l'instrument, par exemple par leur action lustrante ou polissante.

⁶ Fouissage : solubilisation partielle du vernis par le solvant imprégnant le tampon et mélange avec la résine apportée.

⁷ Véhiculage : déplacement progressif du vernis par la solubilisation partielle et les mouvements du tampon.

L'histoire matérielle du vernis est donc une succession d'aléas liés à des interventions qui sont très rarement documentées. Ces modifications structurelles ne sont pas distinguables spatialement, lors de l'étude stratigraphique du vernis. Les matériaux exogènes ajoutés se fondent dans la matière originale, ils y sont intimement mêlés. À défaut d'être eux-mêmes originaux, ils deviennent une partie indissociable de l'œuvre.

1.4.3 Instruments abandonnés ou pas ?

La plupart des instruments ont été délaissés, en raison de l'évolution des goûts musicaux, ou encore parce que l'instrument était usé ou endommagé. Ainsi, le luth a cessé d'être joué autour de 1760 [Dugot 2009]. Les interventions anthropiques sur les instruments qui ont été conservés ont visé leur aspect, et non leurs caractéristiques acoustiques. C'est pourquoi la plupart des instruments qui existent encore aujourd'hui sont de facture bonne à exceptionnelle, et d'aspects remarquables.

Pour les instruments qui n'ont pas été délaissés (principalement ceux de la famille du violon), les interventions anthropiques ont été plus nombreuses et conséquentes, et cela, même après l'entrée éventuelle des instruments dans des collections patrimoniales. L'usage de ces instruments ne s'est pas arrêté. En effet, la décision de jouer ou ne pas jouer d'un instrument appartenant à une collection patrimoniale relève du responsable de la collection, et elle peut changer au cours du temps. Il y a en quelque sorte une conservation de la "potentialité d'user de l'instrument".

1.5 La prise en compte du vernis dans les valeurs patrimoniales de l'instrument de musique

Il sera abordé ici la question des diverses valeurs que l'on attache aux vernis des instruments de la famille des cordes pincées (luths, guitares, cistres, etc.) et des cordes frottées (violes, violons, etc.) fabriqués entre le 16^e et le 18^e siècle.

1.5.1 Valeur d'ancienneté

Dans le domaine particulier de la lutherie (et spécialement pour les instruments à archet), les instruments anciens sont généralement plus estimés que les instruments modernes par les musiciens, luthiers, mélomanes, etc. Les raisons ne sont pas toujours

précisément identifiées ni objectives : On prêterait aux instruments une meilleure sonorité, ils seraient de meilleure facture. Ces instruments anciens sont les témoins d'une période, révolue mais révérée, de la facture instrumentale. Dans les termes de Riegl, la valeur d'ancienneté s'exprime par le fait que certains musiciens vouent un véritable culte aux instruments portant la trace du temps [Riegl 1903].

Plus prosaïquement, Alain explique cette supériorité des violons anciens par le processus de sélection, au cours du temps, des instruments les meilleurs [Alain 1939] :

On est tenté de croire que les artisans d'autrefois avaient de précieux secrets. Mais c'est peut-être trop supposer. Ils ont fait, sans doute, dans tous les temps comme aujourd'hui, un peu de tout, du médiocre, du passable, du beau aussi, par rencontre. Le Temps a choisi.

Or, le vernis d'instrument se transforme et est modifié avec le temps (Cf. 1.4.2). En conséquence, cet aspect du vernis vieilli, la "patine" contribue à la perception de l'ancienneté de l'instrument.

En particulier, les profils d'usure témoignent de son utilisation par des générations de musiciens et donc de nombreuses performances artistiques. Par ces caractères, l'instrument ancien matérialise des événements fugaces, éphémères, immatériels de la vie musicale passée. Il permet au musicien et à l'auditeur une projection mentale dans le passé.

Il est d'ailleurs frappant que les doutes en termes d'authenticité aient porté sur des instruments à l'état de conservation exceptionnel. Portant de très rares traces de jeu et de modification, leur ancienneté est moins perceptible. Ainsi, l'attribution à Stradivari du violon "Medici"⁸ a été remise en question depuis la moitié du 19^e siècle et pendant presque un siècle, principalement à cause de son vernis rouge-brun presque intact [Falletti 2001]. Et le débat est encore vif autour du "Messie"⁹, l'instrument de ce facteur le plus proche de son état d'origine [Topham 2000].

Depuis le 19^e siècle au moins, sont fabriqués des instruments neufs dont la finition évoque ou imite des vernis anciens ou usés.

⁸ Violon, Antonio Stradivari, 1716, Crémone, Galleria dell'Academia, Florence, num. d'inv. 1988/003.

⁹ violon, Antonio Stradivari, 1716, Crémone, Ashmolean Museum, Oxford, Hill Collection, num. d'inv. 18.

1.5.2 Valeur historique

Le vernis est considéré en lutherie comme partie intégrante de l'instrument de musique. En effet, il est très généralement admis que le luthier apporte un soin spécifique à son élaboration et à son application et la teinte contribue pour beaucoup à l'apparence esthétique de l'instrument. À ce titre, on ne dévernit pas un instrument sans modifier considérablement celui-ci. Le vernis est indissociable de l'instrument.

Le vernis est un témoignage matériel de pratiques, de "traditions", "d'écoles", au même titre que le dessin de l'instrument, les techniques d'assemblage et le choix des bois. Les différences observées dans les vernis de différentes époques sont souvent décrites comme une évolution des pratiques de vernissage et des effets produits.

Cependant, à la différence des autres étapes de la fabrication d'un instrument, les pratiques de vernissage et les traitements (éventuels) du bois sont historiquement très peu documentés et donc considérés aujourd'hui comme perdus. Le vernis recèle donc une information historique forte, voire mythique dans certains cas (l'école crémonaise, Stradivari en particulier). La présence de "verniss original" sur l'instrument contribue à sa valeur historique. La valeur historique est diminuée par l'usure et l'entretien du vernis.

1.5.3 Valeur d'association

Le vernis d'un violon porte la marque du luthier qui l'a appliqué : A partir du 19^e siècle, l'intérêt croissant porté à l'école de lutherie crémonaise s'est traduit par l'étude intense et l'intention de copier les instruments qui en sont issus. Ceux-ci sont d'ailleurs encore aujourd'hui des modèles de référence pour les luthiers. Les traces bibliographiques et vestiges archéologiques (outils, moules, pièces,...) ayant trait à la technique des Amati, Guarneri et Stradivari ont été méticuleusement collectés. La copie des formes et volumes de bois, la compréhension du dessin et de la construction des instruments sont relativement accessibles par des descripteurs bien définis [Denis 2006, Gonzalez 2007]. *A contrario*, le vernis est peut-être la partie la plus difficile à documenter et à reproduire. Aucune information directement liée au luthier ne décrit les matériaux ou les procédés de vernissage. De surcroît, il n'existe aucun moyen objectif, ni d'outil de mesure comparatif permettant de juger de la similitude entre la copie et le vernis ancien. De là est possiblement né le mythe du "secret perdu". C'est le vernis, fraction pourtant infime et superficielle de l'instrument, qui renferme encore la plupart

des mystères liés à la reproduction et à la perpétuation de l'art des maîtres anciens. Ce vernis "secret", dont la recette serait perdue, serait à l'origine de la "beauté inégalée" du son de ces instruments. Une abondante littérature traduit la portée quasi universelle de ce mythe. Certaines représentations allégoriques d'Antonio Stradivari le représentent en train de juger l'effet optique du vernis sur le bois, ou d'observer une fiole de vernis dans la lumière.



Figure 1 : Alessandro Rinaldi, *L'atelier d'Antonio Stradivari* (détail), 1886, huile sur toile, 109x144 cm, Museo Civico "Ala Ponzoni", Crémone.

1.5.4 Valeur d'usage

Le vernis ne contribue pas directement au fonctionnement immédiat de l'instrument de musique : un instrument de musique non verni peut produire des sons. Mais la fonction de l'instrument implique qu'il soit très fréquemment déplacé, manipulé, tenu et joué par le musicien. En plus d'être exposé à la lumière et à la poussière, il est donc soumis à des sollicitations mécaniques et à de nombreuses variations micro-climatiques, que ce soit lors de transports ou de concerts, par exemple [Le Conte 2007]. En particulier, les instruments en bois sont très sensibles aux agressions telles que le contact répété avec la peau (sueur) ou l'air humide exhalé par le musicien. A ce sujet, l'abbé Jaubert, dans son dictionnaire des arts et métiers [Meyer 1995], note en 1773 :

On donne au violon un vernis pour garantir le bois de l'humidité & de la poussière.

Le vernis permet en outre de minimiser le risque de fracture du bois causées par les variations brusques de micro-environnement et donc d'augmenter le temps d'usage de l'instrument. Un vernis dans un bon état de conservation contribue à la valeur d'usage de l'instrument, notamment dans le contexte d'un musée.

Il a par ailleurs été prêté au vernis de ces instruments des qualités acoustiques essentielles.

1.5.5 Valeur esthétique

La sélection des bois de lutherie se fait d'abord suivant des critères mécaniques et vibratoires, mais aussi suivant des critères esthétiques, comme par exemple les côtes d'if bicolore (débit de bois de cœur et d'aubier) des luths vénitiens. La combinaison de l'érable ondé et du vernis, pour les violons, est particulièrement "efficace" d'un point de vue esthétique. Le vernis met en valeur le grain du bois, sa structure, son fil, ses motifs et les dessins de ses veines. Il rend la surface de l'instrument plus réfléchissante, et accroît les contrastes de couleur et de brillant. Le vernis peut être, intentionnellement ou non, coloré, et la teinte participe grandement à la perception visuelle de l'instrument, à son apparence.

1.5.6 Valeur de recherche et d'éducation technique

Le vernis est porteur d'informations sur les matériaux, gestes, outils, procédés mis en œuvre pour vernir l'instrument. De manière directe, par les observations (par exemple de poils de pinceau qui permettent de déduire que le vernis a été appliqué au pinceau [Sacconi 1972]) et les analyses chimiques. De manière indirecte, par l'observation de la couleur [Reade 1872, Fry 1904, Michelman 1946, Fulton 1988] et d'autres effets optiques [Padding 2003, Greiner 2009] comme le "dichroïsme" [Fry 1904, Condax 1970, Condax 1982].

Dans certains cas, le vernis est considéré comme un signe distinctif d'une école de lutherie. Ainsi, plus d'un siècle et demi après leur fabrication, on reconnaît encore à leur vernis rouge sombre les luths fabriqués à Bologne par Laux Maler et Hans Frei au 16^e siècle [Mace 1676, Burwell 1958, Burwell 1977].

En lutherie, on cherche à obtenir ces informations principalement pour ensuite pouvoir s'en inspirer dans la fabrication et dans la restauration, pour "éduquer l'œil" aux effets pouvant être obtenus et pour documenter historiquement des pratiques.

1.5.7 Conclusions

Pour tous les instruments autres que le violon, la participation du vernis aux valeurs patrimoniales et culturelles de l'instrument peut être assez facilement définie. Dans le cas du violon, cette participation prend une dimension particulièrement complexe : le rapport qu'établit le musicien avec un instrument afin de jouer de la musique ne semble pas être en effet seulement d'ordre acoustique et psycho-acoustique : Lors du jeu musical, la nature de l'interprétation et son contrôle ne sont pas seulement ajustés en temps réel par une boucle de rétroaction entre les capteurs auditifs et tactiles reçus et les gestes du violoniste. Il semble que l'apparence visuelle ait un rôle important dans l'image mentale que se construit le musicien de l'instrument (sa "mise en condition", son état d'esprit, ses dispositions), en particulier sur son caractère d'ancienneté. Cette image mentale, née de la perception visuelle, semble capable de modifier l'évaluation des qualités musicales de l'instrument. Le vernis joue un rôle fondamental, encore peu décrit, dans ce processus.

Pour un musée conservant des instruments de musique, les problématiques et contraintes en termes de restauration, conservation et présentation, qui découlent de ces notions, sont nombreuses, car il est impossible d'appliquer telles quelles les pratiques ayant cours pour la conservation-restauration des peintures de chevalet. En effet, la quasi-totalité des peintures portent des vernis non originaux. Le jaunissement et l'assombrissement de ceux-ci nuisant à la perception de l'œuvre picturale, le dévernissage, ou au moins, "l'allègement" du vernis sont des pratiques courantes. Le vernis est alors considéré comme un élément interchangeable. Par opposition, nous avons démontré que dans le domaine de la lutherie, le vernis est très souvent indissociable du reste de l'instrument. Le vieillissement et la dégradation des matériaux composant ce vernis, conduisent alors à un vieillissement "global" de l'instrument conservé. De surcroît, la conservation des traces d'usage, importants témoins de l'histoire matérielle des instruments et de leur utilisation, représentent des défis spécifiques dans le cas d'instruments maintenus en état de jeu.

Enfin, l'identification des ingrédients utilisés pour fabriquer les vernis peut conduire à une diminution de la valeur d'association, par la perte du caractère mythique ou secret de la fabrication du vernis.

Etude historique

1> Contexte historique de la facture instrumentale, définition de la période d'étude

1.1 Une brève histoire de la lutherie occidentale

1.1.1 Les facteurs d'instruments de musique

Le métier de facteur d'instruments de musique ne serait apparu qu'au cours du 15^e siècle ; on pense qu'auparavant, les musiciens fabriquaient eux-mêmes leurs instruments.

A cette époque, avec le développement des villes, les facteurs d'instruments sont apparus puis se sont regroupés en corporations au 16^e siècle¹⁰. Des textes de règlements de corporation de différentes régions d'Europe en témoignent (France, Italie, Allemagne, Espagne). Ainsi, l'organisation des *violeros* (facteurs de *vihuelas*) de Madrid en corporation est attestée dès 1577 et d'autres documents prouvent leur existence en Espagne plus tôt dans le 16^e siècle [Bordas Ibáñez 2004]. Parallèlement, en Allemagne, à Füssen, centre historique de la naissance de la facture européenne du luth, la corporation des facteurs de luths est connue dès 1436 et se dote d'un premier règlement en 1562 [Bletschacher 1985]. Des documents permettent de constater que le phénomène est répandu en Europe : Strasbourg (1482), Liège (1568), Paris (1599) [Lesure 1954]. En 1557, les fabricants de clavecins anversois accèdent à la guilde de Saint Luc, composée principalement de peintres et sculpteurs [Meucci 2008 p. 102].

¹⁰ Il est possible que des facteurs se soient rassemblés sous d'autres formes d'associations à des périodes antérieures.

L'organisation des fabricants d'instruments de musique favorise, entre autres, la transmission des savoir-faire et l'instauration d'une tradition. À cette période, les échanges sont déjà très nombreux, dans toute l'Europe : Ainsi, la *viuela* est introduite par les Espagnols en Italie, par Naples à partir de la moitié du 15^e siècle [Meucci 2008 pp. 66-68]. Par ailleurs, alors que l'imprimerie de pièces de musique apparaît à Venise au tout début du 16^e siècle, Pierre Phalèse édite à Louvins seulement quarante ans plus tard (1547) des recueils de musique pour luth de compositeurs italiens [Pohlmann 1982].

La concentration des facteurs dans les grandes villes allemandes contribue à l'accroissement des échanges et à certaine émulation technique et esthétique. La suprématie technique allemande en termes de facture instrumentale est reconnue dès le 16^e siècle¹¹. Cependant l'attrait des villes pour les luthiers fut tel que la ville de Füssen, par exemple, compta tellement de maîtres-luthiers que le marché finit par y être saturé [Bletschacher 1985]. De nombreux fabricants de Füssen émigrèrent alors dans toute l'Europe. Ainsi, Caspar Tieffenbrucker s'établit à Lyon en 1533, et son activité rayonna dans toute l'Europe (cf. "un luth contrefaict fasson de Gaspart" [Lesure 1954]). De nombreux fabricants de luths bavaois s'installèrent tout particulièrement dans les duchés de l'Italie du Nord (Ferrare, Florence), en Vénétie (Venise, Padoue, Bologne), à Gênes, Rome, Naples. Ainsi, le luthier Laux Maler (1480-1552) s'établit à Bologne et son activité florissante semble davantage relever de celle d'une petite entreprise que d'un simple atelier. L'inventaire après décès dénombre, entre autres, 638 grands luths, 366 petits et 1300 tables d'harmonie [Pasqual 1999, Meucci 2008 p. 85-87]. L'inventaire de l'atelier Moisé Tieffenbrucker, établi à Venise et décédé en 1581, illustre la même tendance [Polato 1985].

1.1.2 Evolution des techniques de fabrication et émergence du violon

L'abandon progressif du style polyphonique, dans lequel les instruments se contentaient de doubler les voix, favorise l'essor de la musique instrumentale. Le timbre et la puissance des instruments font l'objet de plus d'attentions. Les facteurs d'instruments vont progressivement modifier leurs techniques de fabrication en

¹¹ Alors que nous sont parvenus de très nombreux luths allemands, un seul luth parisien comparable, mais de bien moindre facture, est connu : luth, Des Moulins, Paris, 1644, E.979.2.69.

conséquence afin de fabriquer des instruments plus légers, plus puissants et aux timbres enrichis.

Deux évolutions techniques sont particulièrement remarquables. Ainsi, les instruments passent progressivement de structures monoxyles à des structures assemblées, construites sur des formes. Parmi les cistres fabriqués à Brescia au 16^e siècle et qui nous sont parvenus, on retrouve des caisses monoxyles (cistre, Giovanni Salvatori, Brescia, vers 1550 ?, E.543) ou des caisses assemblées (cistre, Girolamo Virchi, Brescia, vers 1570, D.MR.R.434). Ces instruments illustrent le développement technique de l'assemblage des caisses d'instruments, et témoignent de l'existence d'un savoir-faire de haut niveau en Italie du Nord. Pour les instruments à archet, l'autre invention majeure est celle du chevalet arrondi, qui permet de jouer une seule corde à la fois, et non pas un semble de notes jouées simultanément.

C'est dans ce contexte technique favorable [Gille 1978] qu'apparaît le violon au 16^e siècle, entre l'Allemagne du Sud et l'Italie du Nord [Moens 1985, Meucci 2008]. Avec da Salo et Maggini à Brescia, le facteur le plus célèbre des débuts du violon est Andrea Amati (env. 1535-après 1611), à l'origine de l'école de lutherie crémonaise. La fabrication de violons se développe en Europe aux 16^e et 17^e siècles. La première description organologique du violon en France date de 1556, dans le texte de Philibert Jambe de Fer [Lesure 1958] :

Il n'a que quatre cordes, lesquelles s'accordent à la quinte l'une de l'autre.

On considère que l'apogée de l'évolution de cet instrument correspond à la première moitié du 18^e siècle, avec les luthiers crémonais Antonio Stradivari (actif de 1665 environ à sa mort en 1737) et Giuseppe Guarneri 'del Gesù' (mort en 1744). Les instruments fabriqués par ces deux facteurs ont fixé depuis, et fixent encore aujourd'hui, les canons (modèle, vernis, "sonorité") de ce que l'on appelle "la lutherie moderne".

1.1.3 Evolutions et disparitions

En Italie, le luth comme instrument soliste disparaît dès les premières années du 17^e siècle. En France et en Angleterre, il est encore significativement joué jusqu'en 1680-1690 environ. L'école de luth germanique perpétue sa pratique jusque vers 1760¹². La viole de gambe, elle, est jouée en consort en Angleterre, en France comme

¹² le luth de Hoffmann, Leipzig, 1720, conservé au Musée de la musique, E.529 est typique de cette école.

instrument soliste, jusqu'au milieu du 18^e siècle, quand elle est abandonnée au profit du violoncelle.

La quête de modernité de la société occidentale conduit à l'abandon de certains objets aux profits d'autres. En particulier, alors qu'auparavant existaient au mieux des normes régionales (en termes de diapason, d'accords, de tempéraments, etc.), les instruments de musique tendent à évoluer à l'échelle européenne vers des formes normalisées, celles employées par l'orchestre. Ce dernier prend en effet de plus en plus d'importance, et les instruments qui le composent sont de plus en plus joués, au détriment d'autres, qui sont alors abandonnés.

Ainsi, quand le violon est inventé au 16^e siècle, il semble qu'il existe au moins cinq tailles d'instruments de ce type (le dessus, le haute-contre, la taille, la quinte et la basse de violon). Avec l'évolution de l'orchestre, ce type se simplifie, et, en particulier, la taille et la quinte disparaissent au profit de l'alto. De nombreux instruments ont alors été oubliés, détruits, voire retaillés dans des formes plus contemporaines¹³.

A partir de 1830, et en particulier avec les compositeurs romantiques allemands (Robert Schumann, Brahms, Bruckner, Wagner, etc.), l'orchestre évolue rapidement et sa sonorité devient de plus en plus puissante. La lutherie s'adapte à ces nouvelles demandes en tentant de modifier les instruments. Le violon, en particulier, a fortement évolué. En effet, il contenait déjà intrinsèquement les potentialités ultérieures de modifications sans intervenir sur la caisse de résonance, ni même sur la table d'harmonie. La géométrie de l'instrument a été adaptée, en particulier au niveau du manche, afin d'augmenter la longueur vibrante des cordes et la tension de ces dernières, tout en respectant les formes "canoniques" définies par Amati et Stradivari. Au prix de ces adaptations, la pratique du violon a pu continûment perdurer.

Dès la fin du 18^e siècle, et en particulier avec Jean-Baptiste Vuillaume autour de 1830-1840, on commence à spéculer sur les instruments de musique anciens, en introduisant l'idée qu'il était impossible de faire aussi bien que les "Anciens Crémonais", dont les instruments sont alors devenus des canons de la lutherie. Ainsi, Vuillaume fait au cours du 19^e siècle des instruments modernes sur des formes de Stradivari. Au-delà d'un éventuel argument spéculatif ou commercial, il faut considérer

¹³ Pour exemple, voir l'alto "violetta", Andrea Amati, Crémone, env. 1580, E.1731.

que les formes anciennes avaient été éprouvées et étaient réputées pour pouvoir conduire aux meilleurs résultats en termes de puissance et de qualité de timbre.

La sonorité du violon a toujours évolué pour s'adapter au goût musical de l'époque. Il est probable que les caractères acoustiques des instruments anciens ne suffisent pas à expliquer à eux seuls leur réputation grandissante, et que la dimension psychosociale, et en particulier par ses aspects financiers, y ait contribué aussi.

1.2 Définition de la période d'étude : le vernis dans la facture européenne occidentale jusqu'au 18^e siècle

Il n'est pas possible de déterminer quand a débuté la pratique de vernir les instruments de musique. Il est probable que les premiers instruments de musique vernis aient été ceux en bois, en particuliers en bois peu denses et poreux, car plus faciles à travailler.

Des instruments de musique, dont des flûtes en bambou, ont été découvertes dans une tombe chinoise datant du 7^e siècle avant J.-C. Ces instruments sont décorés de laque rouge et noire [Rault 2000]. Des traces d'une substance résineuse ont été relevées sur la caisse d'un luth copte du 3^e siècle de notre ère et pourraient être considérées comme les vestiges d'un vernis apposé sur l'instrument [Le Hô 2009].

En Europe, il semblerait que les instruments à cordes pincées et frottées soient les plus anciens instruments vernis.

Des instruments de la famille du luth, datant du début du 16^e siècle, recouverts de vernis ancien sinon original, sont conservés dans des collections muséales.

Les experts de la lutherie ancienne considèrent généralement que la tradition germano-italienne de lutherie a contribué à faire apparaître et évoluer une catégorie particulière de vernis. Cette évolution aurait atteint son apogée avec les vernis des instruments faits à Crémone, en particulier par Antonio Stradivari et Giuseppe Giovanni Guarneri 'del Gesù' [Schmitt 2006]. Même si des exemples remarquables de vernis peuvent encore être trouvés recouvrant des instruments de Guadagnini, Bergonzi et Landolfi, les experts semblent s'accorder sur le déclin de la qualité et de la beauté des vernis à partir du milieu du 18^e siècle. (Cf. Première Partie 3.4).

1.2.1 Limites historiques et géographiques de l'étude

Notre étude est consacrée aux vernis de la lutherie européenne, des plus anciens vestiges potentiels datés du début du 16^e siècle (instruments de Laux Maler,...) à des spécimens de l'apogée/la "période d'or" de la facture du violon, au milieu du 18^e siècle.

Les vernis recouvrant les instruments des familles du luth, du violon, de la viole, du cistre, fabriqués en Europe (actuelles Allemagne, Autriche, France, Italie, Royaume-Uni, Espagne principalement) sont pris en compte.

1.2.2 Quelle représentativité ?

D'une manière générale, on n'a pas conservé de lutherie courante. Les instruments qui nous sont parvenus sont principalement ceux de facture de qualité (voir par exemple [Alain 1939]), ce qui représente une fraction minime des instruments fabriqués. La représentativité de l'étude matérielle des vernis sera de fait altérée par ce phénomène de sélection des instruments conservés. Cette étude est donc précédée d'une étude historique des vernis, afin d'approcher une compréhension la plus complète possible des techniques de vernissage anciennes.

Un autre facteur important est le corpus des instruments accessibles, et disponibles pour l'étude. Il s'appuie principalement sur la collection d'instruments de musique du Musée de la musique (Paris), et, pour quelques instruments ou études *in situ*, sur celles de la Galleria dell'Accademia (Florence), de l'Accademia Santa Cecilia (Rome), de la Royal Academy of Music (Londres) et de propriétaires privés.

2> Les sources historiques

Pour étudier les pratiques du vernissage potentiellement appliquées aux instruments de notre corpus d'étude, nous considérerons en premier lieu les sources historiques qui sont contemporaines aux époques de fabrication de ces instruments, à savoir avant 1800.

2.1 Les recettes de vernis¹⁴

Parmi les recherches antérieures menées sur les recettes de vernis figure le célèbre traité de lutherie d'Auguste Tolbecque [Tolbecque 1903], s'appuyant sur les travaux d'Eugène Mailand [Mailand 1859] relatifs aux vernis. Ce traité énumère les ingrédients cités dans quelques recettes de vernis issus de traités anciens afin de les expérimenter et de les commenter. Dans une démarche systématique, l'ouvrage de Mary Merrifield [Merrifield 1849] réunit des traités de peinture italiens, français et belges du Moyen Âge à la Renaissance en citant le texte original de chacun d'eux accompagné d'une traduction anglaise. Plus près de nous, en 1995, Vincenzo Gheroldi [Gheroldi 1995] a fait paraître une étude sur le traité de Filippo Bonanni [Bonanni 1720] où il analyse le contenu des recettes, démontrant que ce traité est un témoignage des techniques artisanales de l'époque. Diverses publications ont fait état de recettes anciennes pour instruments de musique [Pollens 1987, Meyer 1992, 1995, Fontana 1999].

Nous distinguerons les recettes spécifiquement dédiées à la fabrication de vernis destinés à des instruments de musique, des autres recettes, plus générales.

2.1.1 Les recettes spécifiques aux instruments de musique

Il existe une multitude de recettes de vernis que l'on trouve dans la littérature d'avant 1780. Seules sept de ces recettes sont spécifiquement dédiées aux instruments de musique. Elles sont présentées, en texte intégral, en Annexe.

¹⁴ Le travail d'étude bibliographique des recettes anciennes de vernis a été mené conjointement avec Valérie Malecki, documentaliste à Cité de la musique.

Les sept recettes présentent de nombreuses différences. Le petit nombre de ces recettes ne peut autoriser à interpréter ces différences comme des reflets de variations des pratiques de vernissage au cours du temps ou en fonction des régions de facture instrumentale.

Parmi ces recettes, on compte des vernis à l'huile et des vernis à l'esprit-de-vin (alcool). Certaines ne consistent à incorporer qu'une résine à de l'huile, alors que certaines recettes à l'esprit-de-vin peuvent compter jusqu'à sept résines à incorporer.

Les huiles mentionnées (huile de lin, huile de noix) sont les plus siccatives et sont des produits communs. Elles sont aussi les plus utilisées pour la peinture de chevalet à l'huile.

Parmi les résines mentionnées, outre les matières filmogènes bien connues comme la colophane, la sandaraque, la térébenthine, le mastic, la gomme-laque, l'élémi, figurent aussi des résines ou gommés-résines colorées : sang-dragon, gomme-gutte, aloès, et d'autres matières colorantes (rocou, curcuma). La coloration d'un vernis était donc une démarche intentionnelle.

La provenance de ces recettes n'est que rarement mentionnée. Il n'est donc pas certain que ces recettes aient été réellement mises en œuvre par des luthiers pour vernir des instruments. Ce sont, au mieux, des témoignages indirects de pratiques ayant (eu) cours. Il semble néanmoins, comme nous le traiterons plus loin, que certains luthiers aient établi, à des fins diverses, des recettes de leurs vernis (Cf. 2.2.1). Ces recettes ne témoignent peut être pas des pratiques réelles d'ateliers.

Les documents rassemblant des recettes de vernis (manuscrits, traités, recueils, livres de secrets) sont souvent l'œuvre d'érudits n'étant probablement pas en prise directe avec les pratiques d'ateliers. En fait, à la fin du 16^e et au début du 17^e siècle, les expérimentations sur les vernis étaient une mode, un passe-temps de dilettantes cultivés [Gheroldi 1995 p.16-17]. Ainsi, le "*Trattato sopra la vernice*" du père Bonnani est destiné, d'après l'auteur, à un usage non-professionnel ; "*virtuoso divertimento*", pour les "*Artefici, Pittori, Dame, e Cavalieri*" [Bonnani 1720].

Etant donné le nombre limité de recettes de vernis (et plus généralement de sources historiques) spécifiques aux instruments de musique, il est nécessaire d'élargir l'étude à l'ensemble technique du vernissage dans le contexte historique et géographique de notre étude. Les connaissances pratiques de vernissage sont en effet probablement

partagées par un grand nombre de métiers et de corporations (en particulier les ébénistes, les vernisseurs, les peintres décorateurs, les peintres de chevalet).

2.1.2 D'autres recettes de vernis

Nous avons consulté et dépouillé les sources bibliographiques anciennes contenant des recettes de vernis afin de proposer une vue d'ensemble des types de vernis connus. Le recensement des recettes a été organisé sous la forme d'une base de données. Il permet de réaliser des recherches et des statistiques.

2.1.2.1 Sources exploitées

Les sources bibliographiques anciennes et originales sont nombreuses. Bien souvent, ces recettes sont rassemblées dans des traités, compilations de "tours de main".

Les sources écrites recensées ont été éditées principalement en France et en Italie entre le 16^e et le 18^e siècle. 368 recettes issues de dix-huit sources ont été répertoriées (Cf. Tableau 1). Si une source a fait l'objet d'une traduction et est devenue, à ce titre, une référence, alors considérée comme une source à part entière, elle est exploitée comme telle. C'est le cas de la traduction vers le français, publiée en 1723, du "Trattato sopra le vernice" de Filippo Bonanni...

Parmi toutes les recettes de vernis contenues dans ces sources, certaines n'ont pas été incorporées à la base de données :

- Les recettes pour vernis noirs : Ces vernis étaient dédiés à décorer les meubles "à la façon de la Chine". Opaques, ils ne permettent plus de voir les motifs du bois sous-jacent.
- Les recettes pour vernis de gravure.

Tableau 1 : Nombre de recettes dépouillées par source bibliographique

<i>Auteur</i>	<i>Titre</i>	<i>Date</i>	<i>Lieu</i>	<i>Nombre de recettes dépouillées</i>
Cennino Cennini [Cennini]	Il libro dell'arte	1390 env.	Italie	1
Anonyme [Merrifield 1849]	Manuscrit de Bologne	1e moitié 15e s.	Italie	3
Giovanni Battista Armenini [Armenini 1586]	De'veri precetti della pittura	1586	Ravenne, Italie	5
Anonyme [Merrifield 1849]	Manuscrit Marciana	16e s.	Venise, Italie	16
Theodore Turquet De Mayerne [De Mayerne ca. 1620]	Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium	1620-1646	Londres, Angleterre	54
Pierre Le Brun [Merrifield 1849]	Manuscrit de Bruxelles	1635	Paris, France	5
Pierre Pomet [Pomet 1735]	Histoire générale des drogues [...]	1691	Paris, France	6
Anonyme [Merrifield 1849]	Manuscrit de Padoue	17e s.	Venise, Italie	24
Giovanni Batista Volpato [Merrifield 1849]	manuscrit	17e s.	Bassano, Italie	2
[Meyer 1992]	Diverses recettes	1696-1707	Allemagne	3
Filippo Bonanni [Bonanni 1720]	Trattato sopra la vernice detta comunente cinese	1720	Rome, Italie	76
Filippo Bonanni [Buonanni 1723]	Traité des vernis (traduction française)	1723	Paris, France	37
Anonyme [Anonyme 1724]	Secrets concernant les arts et les métiers	1724	Rouen, France	29
Anonyme [Gheroldi 1999]	Manuscrit de la bibliothèque de Trivulziana	1747	Crémone, Italie	30
Watin [Watin 1755]	L'art du peintre doreur [...]	1755	Paris, France	1
Le Pileur d'Apligny [Le Pileur d'Apligny 1779]	Traité des couleurs [...]	1779	Paris, France	6
Angelo Maria Alberto Guidotti [Guidotti 1784]	Metodo facile per formare qualunque sia sorte di vernici [...]	1784	Rimini, Italie	64
Filippo Hackert [Hackert 1788]	Lettera a sua Eccellenza il Sig. Cavaliere Hamilton [...]	1788	Pérouge, Italie	1

2.1.2.2 Méthodologie de traitement

Chaque fiche de la base de données correspond à une recette dans laquelle sont indiquées les informations bibliographiques, le traitement par familles d'ingrédients et la citation dans sa langue originale. Les informations bibliographiques détaillent le titre, l'auteur, le lieu et la date d'édition, les sources citées par l'auteur ainsi que la localisation de la source. Le traitement par familles d'ingrédients permet de classer chaque ingrédient cité dans la recette parmi les catégories suivantes : alcool, huile, résines et gommes, autres composés organiques. Les recettes sont restituées dans leur langue originale afin d'éviter toutes les imprécisions et confusions éventuellement occasionnées par les traductions.

Le traitement des recettes repose sur trois étapes : identifier les ingrédients, déterminer leurs origines botaniques et/ou chimiques et les répartir par familles d'ingrédients. Les problèmes d'identification sont liés à la différence de dénominations selon les langues, les zones géographiques et les époques. Un ingrédient peut porter plusieurs noms et un même nom peut désigner plusieurs produits. Ainsi, la sandaraque, résine diterpénique produite par *Tetraclinis Articulata* (thuya d'Algérie), souvent désignée par *sandaracca* et formes voisines, peut toutefois l'être, dans certaines recettes, par *mastice persiana* ou *ambra orientale* [Gheroldi 1995]. Il semble en revanche que la détermination des familles d'ingrédients soit moins problématique. Dans un premier temps, dans le cadre de cette thèse, il a donc été choisi de privilégier une catégorisation par famille d'ingrédients à une catégorisation par ingrédient, certes plus précise, mais source de difficultés terminologiques et de risques de donner un sens erroné.

2.1.3 Résultats et discussion

2.1.3.1 Représentativité - limites de l'étude

Le nombre de recettes publiées augmente avec le temps (Cf. Figure 1). Outre l'effet naturel de raréfaction par destruction des documents les plus anciens et de l'accroissement du nombre de publications au cours des siècles, cette augmentation peut aussi témoigner de l'intérêt croissant pour la connaissance des vernis.

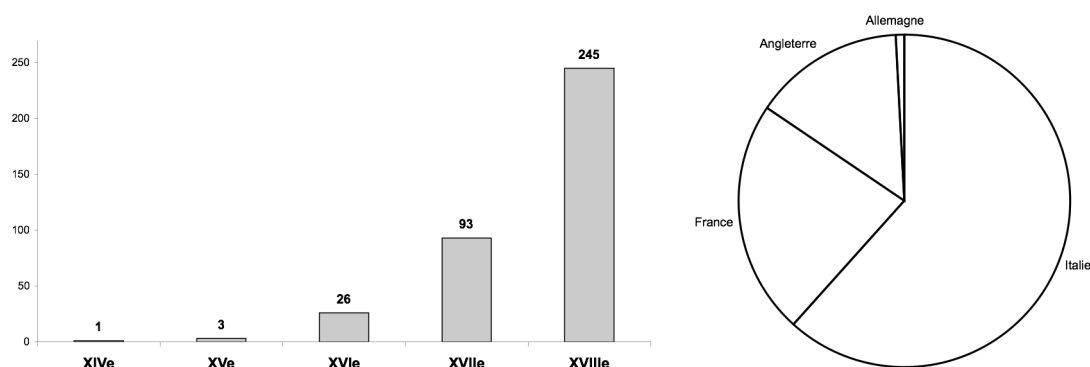


Figure 2 : Nombre de recettes exploitées en fonction de leur siècle et de leur pays de publication.

La grande majorité des sources exploitées vient d'Italie et de France. Il est très probable que de nombreuses recettes restent à découvrir, notamment dans la littérature germanique, et pourront être exploitées dans le futur.

2.1.3.2 Types de vernis

On distingue trois types de vernis [Lacombe 1789] :

- les *verniss clairs* ou à l'esprit de vin,
- les *verniss gras* ou à l'huile,
- les *verniss à l'essence*.

L'exploitation systématique des recettes montre qu'au moins deux de ces trois liquides (esprit de vin, essence, huile) interviennent dans la réalisation d'un quart environ des recettes exploitées. Parmi les recettes restantes, on constate une nette augmentation des recettes à l'esprit de vin et à l'essence à partir du 16^e siècle, alors que les recettes de vernis gras dominaient jusqu'alors (Cf. Figure 3).

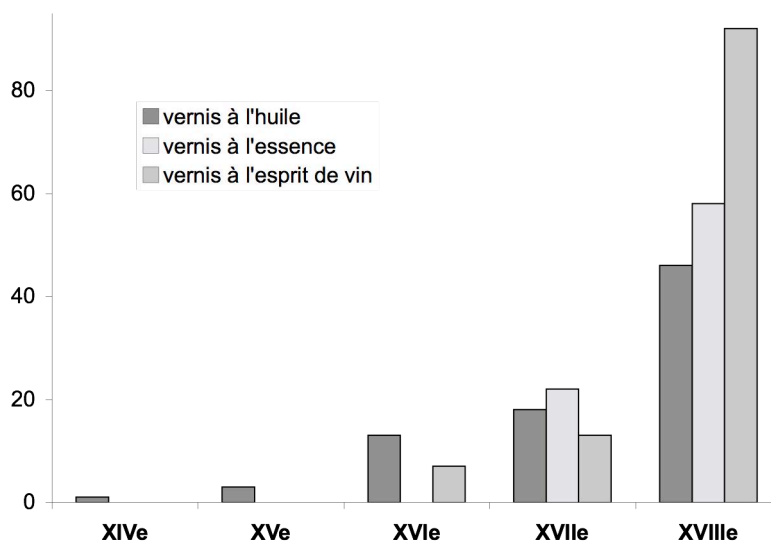


Figure 3 : Nombre de recettes de vernis à l'huile, à l'essence et à l'esprit de vin entre le 15^e et le 18^e siècle.

On peut expliquer cette tendance par le développement des techniques de distillation et donc de production des solvants. L'essence (de térébenthine) est le produit de distillation des résines de pin. L'esprit de vin est le produit de distillation du vin enrichie en éthanol. Cependant, il doit être suffisamment riche en éthanol (et proportionnellement pauvre en eau) pour être capable de solubiliser les résines végétales filmogènes. Le traité de distillation de Déjean, paru pour la première fois en 1753, montre que la maîtrise de ces procédés de purification sont atteints au milieu du 18^e siècle [Hornot 1778]. A la fin du 18^e siècle, des sources historiques provenant de la région de Dresde montrent que l'alcool de grain jouait un rôle essentiel pour les luthiers allemands (et donc que ceux-ci appliquaient des *verniss clairs*) [Meyer 2006].

2.1.3.3 Vernis à l'ambre ou vernis d'ambre ?

Le terme "ambre" est souvent rencontré dans les recettes exploitées (une recette sur cinq). Bonnani consacre une part importante de son traité à décrire ses expérimentations pour préparer un *Vernice di Ambra*.

L'ambre jaune (ou succin, ou carabé, aussi appelée de nos jours "ambre de la Baltique") est une oléorésine fossilisée sécrétée par des conifères il y a plusieurs millions d'années. Elle ne doit pas être confondue avec l'ambre gris, substance produite par les cachalots. Par ailleurs, on appelle ambre blanc le spermaceti, substance produite par les grands mammifères marins.

Il n'existe pas de solvant connu pour dissoudre l'ambre fossile. Sa dissolution à chaud dans une huile siccatrice n'est pas avérée. Pourtant, les sources semblent faire grand cas de cet ingrédient. De plus, des expérimentateurs des 19^e et 20^e siècles ont pensé trouver en l'ambre l'ingrédient mythique et secret des anciens vernis italiens (Cf. 3.3).

On a pu aussi dénommer "ambre" ou "carabé" certaines formes de copals, des résines dures et semi-fossiles. Une description d'un matériau appelé "Charabe" dans le manuscrit de Turquet de Mayerne pourrait correspondre à une telle confusion [De Mayerne ca. 1620 p. 147-148] :

Il se trouve une gomme ou résine à Marseille qui vient des Indes en lopins ronds comme noisettes, et noix, comme la gomme Arabique parmi lesquels il fault choisir ceux qui sont les plus blancs, et transparents comme Chrystal. Ils sont couverts d'une peau jaunastre, (qui est la partie extérieure à l'air) mais le dedans est aussi transparent que le verre de Venise. On l'appelle Charabre, ou Charabe.

Par ailleurs, le terme "ambre", (ou "d'ambre") peut qualifier une couleur, un aspect visuel. Il semble que cette dernière notion soit clairement définie dans certaines recettes anciennes.

Ainsi, Bonnani [Bonnani 1720 p.94-95] écrit que :

la Vernice d'Ambra, la quale altro non è, che oglio di lino, e pece greca assieme bolliti

(le vernis d'ambre, lequel n'est autre que de l'huile de lin et de la poix grecque bouillies ensemble)

Guidotti, vers la fin du 18^e siècle, fournit plus de détails [Guidotti 1784 p.67] :

A fare la vernice d'Ambra testè accenata

Questa Vernice viene comunemente chiamata d'Ambra, ancorchè nella sua composizione non entri ne Ambra, o Carabe, che è lo stesso ; ma così viene da'Turchi denominata per lustro, che tiene a similitudine dell'Ambra, ed è chiamata ancora Vernice Turchesa pel grand'uso, che loro ne fanno. Questa è composta di una gran parte di Olio cotto, e tre di Peca greca, e si fa bollire a fuoco lento, finchè abbia perduta tutta l'ontuosità; e che si veda ritener solamente il suo viscoso. Quanto a questo stato è giunta, ella è fatta.

(Pour faire le vernis d'ambre venant d'être mentionné

Ce vernis qu'on appelle communément d'ambre, encore que dans sa composition n'entre ni ambre, ni carabé, ce qui est la même chose ; mais il vient des Turcs qui le dénomment ainsi pour son éclat, qui ressemble à l'ambre,

et est encore appelé Vernis Turc pour le grand usage qu'ils en font. Celui-ci est composé d'une grande partie d'huile cuite et de trois de poix grecque, et si on le fait bouillir à feu lent, à la fin il a perdu toute l'onctuosité ; et qui se voit retenir seulement sa viscosité. Quand ce stade est atteint, le vernis est fait.)

Il semble donc que le vernis d'ambre ne contienne en fait pas d'ambre fossile, mais soit l'appellation d'un vernis fabriqué à partir d'huile de lin et de poix grecque, c'est-à-dire de la résine de sapin [Gheroldi 1995]. Ce vernis est donc de composition simple, à partir d'ingrédients courants.

2.1.3.4 *La coloration des vernis*

La plupart des recettes exploitées ne mentionnent pas la couleur. Il semble au contraire qu'elles décrivent la fabrication de vernis les plus clairs et incolores possibles.

Parmi les 368 recettes étudiées, seules 38 contiennent des matières colorantes. Ce sont souvent des recettes pour faire des vernis dorés, imitant l'or (les matières colorantes jaunes sont nombreuses) ou quelquefois des vernis rouges ou noirs. Les matières colorantes peuvent être soit des résines ou gommes-résines intrinsèquement colorées (aloès, sang dragon, gomme gutte), des colorants (curcuma, safran, rocou, *lacca*, extraits végétaux rouges) ou même des pigments minéraux (noir de fumée, noir d'ivoire, cinabre, terre d'ombre).

2.1.3.5 *Siccativité des vernis gras*

Les huiles utilisées pour faire des vernis gras (principalement huiles de lin, de noix) sont siccatives, et donc filmogènes. Cependant, leur temps de séchage peut être très long, et dépend des conditions climatiques, des charges minérales et résines qui y sont incorporées. Ce temps de séchage long est un inconvénient majeur pour l'usage des vernis à l'huile. Depuis la Renaissance au moins, on connaît deux méthodes pour augmenter la siccativité des huiles : l'ajout d'un composé au plomb, souvent la litharge, et la pré-cuisson de l'huile avant son incorporation dans un vernis. Ces deux techniques se retrouvent dans les recettes de vernis gras exploitées.

Sur 130 recettes contenant de l'huile siccative, 13 contiennent aussi de la litharge. La plupart de celles-ci décrivent en fait la pré-cuisson d'huile avec la litharge, avant de l'utiliser comme ingrédient, sous le nom d'huile cuite, dans la préparation du vernis.

Par ailleurs, trois recettes sans huile contiennent de la litharge.

2.2 Autres sources bibliographiques pour le vernissage

2.2.1 Autres sources bibliographiques au sujet du vernis de lutherie

Il ne subsiste que de très rares documents émanant de luthiers ou de témoins directs de leur travail qui décrivent la fabrication et la mise en œuvre des vernis pour les instruments de musique [Gétreau 2001], à l'époque de la Renaissance.

Les premiers témoignages datent du 16^e siècle. Ainsi, la Figure 4 montre que le texte accompagnant la fameuse gravure sur bois *Der Lautenmacher* (le fabricant le luths), datée de 1568, mentionne que le luthier a

Gefürnist Kragen/Bodn und Stern
 ([j'ai] verni le manche/la caisse et la brague)



Figure 4 : *Der Lautenmacher* (le facteur de luths), planche de [Amman 1884/1568] (reproduite de [Gétreau 2001]).

L'ensemble de gravures dans l'ouvrage d'Amman et Sachs [Amman 1568] peut être considéré comme un témoignage relativement fidèle des pratiques de l'artisanat au 16^e siècle [Gétreau 2001]. Ici, le texte indique que c'est bien le luthier qui vernit l'instrument qu'il vient d'assembler, mais qu'il ne vernit spécifiquement que certaines parties, à l'exclusion par exemple, de la table d'harmonie.

En février 1580, d'après deux documents¹⁵ conservés aux Archives de Venise et publié par Polato, Moisé Tieffenbrucker, fabricant de luths, affirme avoir inventé deux nouveaux vernis pour luths, un vernis rouge et un vernis vert :

*[...] una nuova forma, e modo di vernice di color cremise
e di verde per liuti [...]*

Cette demande de privilège lui est accordée cinq jours plus tard, considérant que l'invention de ces vernis est bien nouvelle :

*[...] Percio opinione nostra è che essendo tal invenzione
di vernice colorata, cosa nuova né ad altri concessa
detta supplica sia degna di grazia ch'egli domanda.
[Polato 1985]*

*([...] C'est pourquoi notre opinion est que la dite
invention de vernis coloré est chose nouvelle non
reconnue chez les autres, [et que] le dit privilège
demandé mérite d'être accordé.)*

Moisé Tieffenbrucker élaborait donc lui-même ses vernis. Il ne les achetait pas déjà préparés. Mieux, il développait de nouveaux vernis, dont les colorations sont les attributs principaux et distinctifs. Le vernis, pour cet artisan, n'a donc pas seulement un rôle de protection du bois. Il a une grande influence sur l'esthétique visuelle de l'instrument de musique en tant qu'objet (aspect décoratif?). Il le colore intentionnellement. Or, les couleurs les plus prisées à Venise pour les meubles de toutes sortes durant la Renaissance étaient le rouge et le vert [Matthew 2008]. Le fait de demander un privilège, et donc une reconnaissance de propriété intellectuelle sur ces innovations indique aussi qu'elles sont réalisées afin de mieux répondre aux attentes de la clientèle, de les devancer ou afin de se démarquer de la concurrence des autres facteurs.

Le comte Valdrighi rapporte avoir trouvé aux Archives de Modène, un document montrant que le duc de Ferrare voulait connaître la recette du vernis utilisé par les luthiers vénitiens [Valdrighi 1884, Hill 1902]. Le duc écrivit à un certain Jacopo de li Tibaldi, qui répondit le 20 janvier 1526 :

*Le célèbre facteur de luths Sigismond Maler a promis de
me donner par écrit lundi prochain la recette du vernis
qu'il utilise, ainsi que la manière de l'appliquer sur les
luths. Le maître me dit aussi qu'il a deux sortes de vernis
et que ce sont ses assistants, et non pas lui-même, qui le
font.*

¹⁵ Récépissé de la demande d'obtention de privilège au sénat et concession de brevet.

La recette elle-même n'a semble-t-il pas été retrouvée. Il apparaît en tout cas que le vernissage est une tâche mineure pour ce luthier, puisqu'il la confie à ses assistants.

Un vernis de luths est aussi cité dans le "Musik's Monument" de Thomas Mace [Mace 1676]. L'auteur, musicien et joueur de luth, y présente une méthode pour apprendre à en jouer. Dans le chapitre ayant trait au choix d'un bon instrument, il mentionne la :

[...]dark-black-reddish-colour [...]; only the best authors did use to lay on that colour, especially Laux Maller

([...] couleur sombre-noire-rougeâtre [...]; seuls les meilleurs auteurs [luthiers] avaient coutume d'appliquer cette couleur, et spécialement Laux Maller [Maler]).

Dans son traité de luth, Elysabeth Burwell écrit, peu de temps après, entre 1680 et 1685, un commentaire du même ordre [Burwell 1958, 1977] :

The Bologna lutes are known by their shape and varnish, which is darkish red. Laux Mauller and Huntsfrith have been the two chiefest lutemakers that have lived at Bologna, [...].

(Les luths de Bologne sont reconnus pour leur forme et leur vernis, qui est rouge sombre. Laux Mauller [Maler] et Hunsfrith [Hans Frei] ont été les deux principaux luthiers ayant vécu à Bologne, [...].)

De ces deux témoignages, il semblerait donc que le vernis soit un élément caractéristique pour reconnaître un luth de Bologne, et donc un gage de qualité du point de vue du musicien. L'apparence visuelle, et en particulier la couleur de ces vernis, semblent être hautement distinctives, spécifiques, plus de 120 ans après la mort de Laux Maler, en 1552.

Le 12 août 1708, dans une lettre adressée à un client attendant la livraison du violon qu'il lui avait commandé [Stradivari 1708], Antonio Stradivari fait référence au vernis :

Compatirà l'tardanza del violino che è stato la causa per la vernice per le gran Crepate che il sole non le faccia aprire.

Même si la signification de cette phrase a fait l'objet de diverses interprétations [Hill 1902, Sacconi 1972, Rampini 1995] et reste encore incertaine, il est certain que ne sont décrits ni les matériaux, ni les procédés utilisés par Stradivari pour vernir les instruments.

Certains textes historiques semblent traduire, dès le troisième quart du 18^e siècle, les efforts pour réintroduire l'usage de types de vernis anciens pour luths et violons, et en particulier des vernis italiens "classiques" [Meyer 1995].

En 1773, l'abbé Jaubert, dans son dictionnaire des arts et métiers note :

On donne au violon un vernis pour garantir le bois de l'humidité & de la poussière. Il seroit à souhaiter qu'on fit encore en France usage du vernis à l'huile, ainsi que les fameux facteurs de violon Boquet & Pierray l'ont fait jadis, & comme le font encore tous les habiles Luthiers d'Italie, au lieu du vernis à l'esprit de vin qu'on emploie aujourd'hui, parcequ'il est plus aisé à sécher [Meyer 1992].

Dans son manuscrit de lutherie de 1786 [Meyer 1992, Regazzi 1986], Giovanni Antonio Marchi compare aussi le

Vernice a ogglio costumata in'allora, ed in'oggi a spirito di vino

(verniss à l'huile utilisé alors, et le vernis actuel à l'alcool).

Les Tablettes de Renommée de 1791 annoncent que le luthier François-Louis Pique (établi à Paris) "*verniss à l'huile*". Le fait que cela soit spécifié dans un tel document montre qu'il s'agit probablement d'une spécificité parmi les luthiers [Pierre 1893, p. 127, indiqué par Meyer 2006]. Une lettre de Pique, adressée en 1792 à Nicolas Lupot (établi à Orléans), fournit d'autres indications sur le vernis utilisé par Pique (l'orthographe a été modifiée par C.Pierre) [Pierre 1893, p. 128-129] :

[...] Je vous prierai, si vous pouvez me faire le plaisir de me céder dans ce moment-ci de votre vernis à l'huile pour quelques violons, en étant à court dans ce moment-ci et n'ayant pas le temps d'en faire. J'en avais fait il y a quatre ans, qui m'a servi jusqu'à ce jour ; avec cela à Paris on n'est pas trop commodément pour cela, il faudroit avoir une cour ou un jardin. Comme j'ai deux violons à vernir tout de suite, vous m'obligerez de m'envoyer tout cela dans une petite bouteille avec du raucourt pour mettre sous le safran, n'en n'ayant pas [...].

On apprend que ces luthiers fabriquent eux-mêmes le vernis à l'huile, que cette fabrication se fait nécessairement en extérieur. Ce vernis est utilisable au moins pendant quatre ans, sans sembler poser de problème particulier de mise en œuvre ou de rendu. Enfin, deux colorants, le rocou ("raucourt" en est une orthographe ancienne) et le safran sont mentionnés, mais il n'est pas possible d'extraire du texte à quel moment et de quelle manière ces colorants sont incorporés au vernis.

Dans les inventaires d'atelier connus (dont ceux après décès), on ne trouve parmi les outils, matières premières et pièces détachées de facture instrumentale, aucune mention de bouteilles de vernis, ou matières premières susceptibles d'entrer dans la composition de ceux-ci. Dans ces inventaires, comme dans ceux de collectionneurs (en particulier collection Fugger), les instruments sont ne sont que très rarement décrits par le fait qu'ils soient vernis, ou par leur couleur (voir par exemple : [Jurgens 1974, Smith 1980, 2002]).

Parmi d'autres documents, souvent administratifs tels que les embauches d'apprentis, on ne retrouve pas non plus mention du vernis [Polato 1985, Király 1994a,b].

2.2.2 Autres sources bibliographiques au sujet du vernis

La profession de *vendecolori*, marchands de gros et de détail spécialisés dans les matières colorantes et apparentées, apparaît à la fin du 15^e siècle à Venise, issue probablement de la profession bien établie des apothicaires [Matthew 2008]. Les marchands de couleurs apparaissent ailleurs en Europe à partir du milieu du 16^e siècle. L'émergence de cette profession spécifique, à Venise, peut s'expliquer par un développement de la demande. La liste des acheteurs potentiels comprend bien sûr les peintres sur toile, panneau, papier, cuir, métaux, tissus, mais aussi les ébénistes, imprimeurs, verriers, etc.

Parmi les ingrédients décrits dans des inventaires de *vendecolori* vénitiens, datés de 1534 et 1594, on trouve des quantités importantes de gommes, résines et autres matériaux filmogènes : *trementina*, colophane, *pegola naval*, *pegola spagna*, mastic, deux formes de myrrhe, deux types de *goma*, camphre, *lagremo*, sarcocolle, *storax liquida*, *draganti* et *callamo aromatico*. On trouve aussi dans ces listes les termes *vernice* et *vernice liquida*, qui d'après [Merrifield 1849] est un mélange d'huile de lin et sandaraque. Les *vendecolori* vendaient donc, en plus de matières premières, des vernis prêts à l'emploi.

Dès la fin du 15^e siècle, Venise est un centre important pour le commerce de ces matériaux. Ainsi, Lorenzo da Pavia est le courtier d'Isabella d'Este à Venise en matière de peintres et de peintures. Il est aussi luthier, et a fabriqué de nombreux instruments pour Isabella d'Este. Leur correspondance montre qu'en 1497 et 1502, Isabella

demande à Lorenzo d'acheter du vernis pour le peintre Andrea Mantegna, qui réalisait alors les peintures du *studiolo* de Mantoue [Brown 1969, 1982].

En France, il semble que le terme de "vernisser" soit principalement associé à "vernisser à l'imitation de la Chine". Les premières mentions de cette activité datent du tout début du 17^e siècle [Wolverperges 2000, p. 89]. On trouve des informations sur le métier de vernisseur tel qu'il était compris à la fin du 18^e siècle en France dans l'encyclopédie Panckoucke.

L'article "Art du Peintre-Vernisseur" s'attache quasi exclusivement aux différents types de vernis et à la description des matières premières [Lacombe 1789]. Les deux planches associées et leurs légendes permettent néanmoins d'accéder à une représentation de l'activité du vernisseur (Cf. Figure 5 et Figure 6).

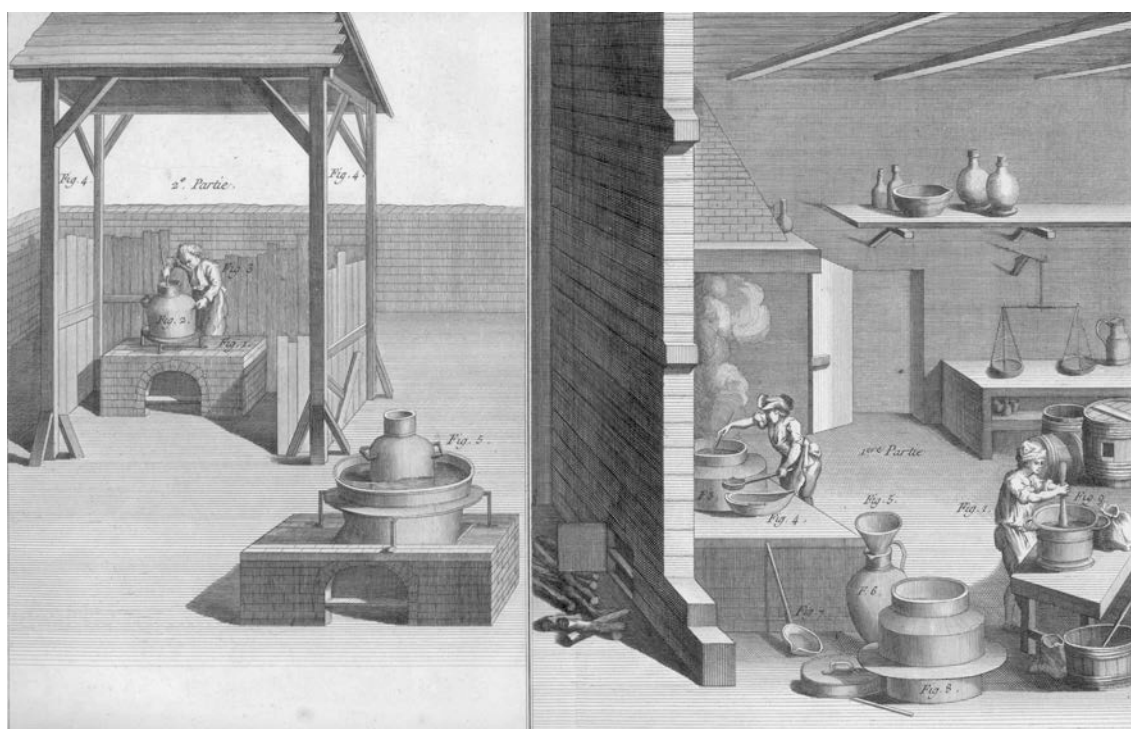


Figure 5 : Fabricant de Vernis de Bâtiments, Meubles, Voitures &c., Encyclopédie méthodique, Panckoucke, 1783 (gravure, 220 x 336 mm, collection personnelle). A droite, "l'atelier du vernisseur. On y fabrique le vernis". A gauche, le "Vernis qu'on fabrique en plein air, crainte d'incendie".

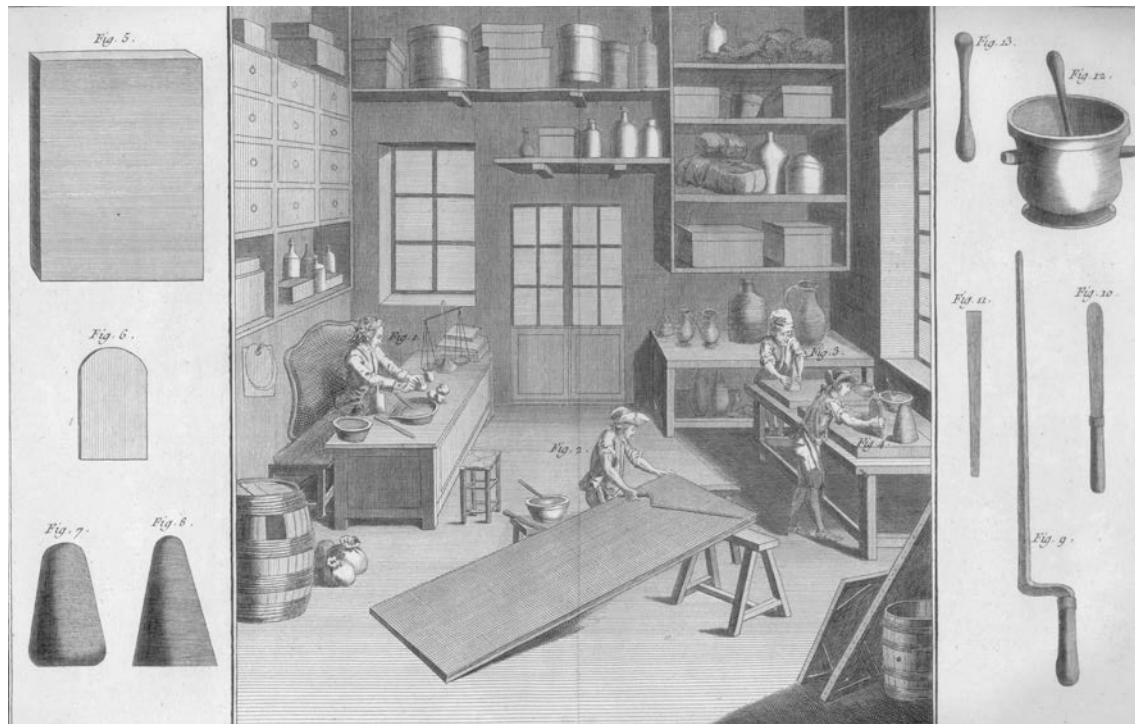


Figure 6 : Fabricant de Vernis de Bâtiments, Meubles, Voitures &c., Encyclopédie méthodique, Panckoucke, 1783 (gravure, 220 x 336 mm, collection personnelle). "La boutique du fabricant de vernis & marchand de couleurs, d'autant qu'ils ne peuvent pas être faiseurs de vernis seulement." En particulier, des ouvriers broient les couleurs et un "imprime une toile à peindre, avec un grand couteau".

Il est à noter qu'au plus tard dans le dernier quart du 18^e siècle, la préparation des vernis est une activité artisanale importante nécessitant une organisation technique et sociale, et comportant des risques (en particulier d'incendie). Cette iconographie – unique – de l'activité de vernisseur professionnel est contemporaine du témoignage du luthier Pique attestant que Lupot préparait lui-même son vernis à l'huile [Pierre 1793].

2.3 Sources iconographiques

2.3.1 Iconographie des facteurs d'instruments

Les représentations de fabricants d'instruments de musique, dans leur atelier sont très rares [Gétreau 2001, Meucci 2008 pp. 174-176]. A l'exclusion des représentations allégoriques d'Antonio Stradivari réalisées à partir du 19^e siècle (Cf. en particulier Figure 1), il semble que la phase de vernissage, ses outils ou les matériaux (récipients de vernis, sachets de résines, etc.) soient absents de l'iconographie. Cela, bien que les quelques rares représentations du luthier et de ses attributs soient relativement riches en détails.



Figure 7 : Frans Huys, *La boutique du fabricant de luth Jan Slechthoofd*, milieu 16^e siècle, Anvers, Pays-Bas (gravure, 282 x 421 mm, Rijksmuseum, Amsterdam, inv. RP-P-OB-7396).

Dans les gravures d'Amman (Cf. Figure 4) et d'Huys (Cf. Figure 7), sont représentés des récipients. Dans cette dernière, on pourrait imaginer que le récipient puisse contenir de la colle de poisson, qu'un chat viendrait goûter, mais cette interprétation reste des plus fragiles¹⁶. La forme du récipient (tripode) du *Lautenmacher* d'Amman laisse à penser qu'il pourrait être chauffé.

2.3.2 Iconographie musicale

Dans la peinture représentant des instruments de musique, la présence de vernis sur l'instrument est parfois clairement perçue. Ainsi, l'artiste peut avoir représenté la réflexion spéculaire de la lumière à la surface de l'instrument, qui doit donc être très réfléchissante et donc probablement vernie. De nombreux exemples¹⁷ peuvent être ainsi trouvés à partir du début du 17^e siècle (voir par exemple [Gétreau 2009]). Dans la peinture plus ancienne, même si le reflet spéculaire est plus rarement représenté, l'utilisation de nuances colorées pour représenter la surface d'instruments (Cf. Figure 8) ou des traces d'usure (Cf. Figure 8) peuvent permettre d'émettre l'hypothèse de la présence de vernis.

¹⁶ Selon un commentaire sur le site internet du Rijksmuseum qui conserve ce dessin, le texte sous la gravure semblerait indiquer que celle-ci aurait une connotation grivoise (<http://www.rijksmuseum.nl/collectie/zoeken/asset.jsp?id=RP-P-OB-7396&lang=nl>).

¹⁷ De nombreuses compositions et natures mortes d'Evaristo Baschenis représentent des luths, guitares et cordes frottées, où la matérialité de la surface est précisément traitée.



Figure 8 : Ange musicien, luthiste, (détail) Melozzo da Forlì (1438-1494), Pinacothèque du Vatican.



Figure 9 : Sainte Cécile en extase avec les Saints Paul, Jean l'Évangéliste, Augustin et Marie-Madeleine (détail), Raphaël, 1513, panneau transposé sur toile, 236x149 cm, Pinacothèque de Bologne, inv. 577.

Il faut cependant noter que ces reflets spéculaires et autres nuances de couleurs pourraient être les représentations par les artistes de bois non vernis, mais lustrés, polis, brunis ou de nuances dans les couleurs des bois utilisés.

3> Les différentes hypothèses sur les vernis anciens depuis le 19^e siècle

Le petit nombre de sources historiques connues sur le vernissage des instruments de musique a probablement contribué à la propagation du mythe d'un "secret perdu" dès après la Révolution française.

L'Abbé Sibire publie "La chélonomie ou le parfait luthier" en 1806 à l'invitation de Nicolas Lupot [Sibire 1806]. Il transcrit par écrit les principes de l'art de la lutherie tels que les conçoit ce luthier parisien. Si les vernis des luthiers italiens sont cités comme des références, le discours ne vise pas seulement l'imitation, la reconstitution de ceux-ci ("Si vous n'avez pas le superbe vernis des anciens, on se contentera du vôtre"). Le témoignage de Sibire est à la fois une discussion sur les vernis anciens, et l'exposé des principes de vernissage de Nicolas Lupot.

Sur le bois est appliqué "pour protéger les bois, d'abord un encollage, et ensuite un certain nombre de couches de vernis". Il préconise de n'utiliser ni liqueurs acides et corrosives, ni encres, eau-forte et esprit de vin, et de limiter au strict nécessaire l'usage d'essences. Une solution de safran peut être employée.

Il emploie le terme "secret" au sujet de la couleur choisie par Antonio Stradivari. *"C'est de ce coloris éclatant qu'il a paré ses riches productions ; ce coloris, le plus beau qui exista jamais, et dont le secret inappréciable est allé se perdre dans le tombeau de ses élèves."* [Sibire 1806 p.92-93]

Le livre de Sibire sera réédité par Gallay en 1869 [Gallay 1869].

Cette source est la première qui mentionne rétrospectivement des vernis de lutherie des 16^e-18^e siècles. Bien que première, elle nous éclaire sur les principaux

objectifs des nombreux luthiers, chercheurs, esthètes, expérimentateurs, chimistes qui se sont penchés depuis sur le sujet : il s'agit de proposer d'atteindre à nouveau un optimum dans le vernissage des instruments, et donc à reproduire le vernis des Amati, Stradivari et Guarneri, qu'on a rassemblés sous le nom d'"école de Crémone".

Pourquoi chercher à les imiter ? Parce qu'on attribue au vernis des anciens Italiens des qualités de plusieurs ordres. L'effet du vernis sur la sonorité de l'instrument est ainsi souvent discuté. La résistance à l'usure des vernis italiens est mentionnée, car apparemment hors du commun. Mais avant tout, ce sont la couleur et l'apparence visuelle qui ont le plus fasciné les chercheurs. Même si les qualités visuelles des vernis semblent difficiles à décrire et font par conséquent l'objet d'un champ étendu de descripteurs (doré, transparence, idée du dichroïsme, profondeur,...), il semble que la quasi totalité des luthiers à partir du début du 19^e siècle ait cherché à reproduire les aspects visuels des anciens instruments italiens sur leur propres instruments.

Cette démarche s'inscrit aussi, d'une certaine manière, dans le mouvement romantique qui se développe au cours du 19^e siècle en Europe. L'idée d'un secret, détenu par les maîtres du passé et perdu depuis, comme celle du luthier corps et âme dédié à créer le violon parfait, est tout à fait séduisante et prompte à se développer dans un tel contexte de pensée.

De très nombreuses sources évoquent ces notions. Nous traitons ici des publications parmi les plus significatives, que leur discours soit détaillé (argumentaire, protocole expérimental) ou que leur retentissement ait été important.

La plupart de celles-ci proposent en leur première partie un récapitulatif chronologique des différentes hypothèses qui les ont précédées. Par ailleurs, certaines sont exclusivement dédiées à de telles recensions historiques et critiques [Greilsamer 1908, Colombo 1997]. Nous opterons ici pour un traitement différent, à savoir une synthèse transversale des différentes opinions, tendances et évolution des hypothèses selon plusieurs axes :

- La couleur, les effets optiques tels qu'ils sont perçus,
- Les ingrédients et la stratigraphie,
- L'influence sur le son,
- La notion du secret, du mythe. Les causes de la "décadence".

Sur ces quelques axes principaux, nous mettrons en évidence les similitudes et divergences entre les différentes théories.

3.1 De la couleur

Tolbecque, dans "L'art du Luthier" publié en 1903, caractérise les vernis par des nuances de couleurs [Tolbecque 1903]. La manière qu'il a de distinguer les différentes écoles est typique de la pensée de la fin du 19^e siècle :

L'ancienne école italienne, en y comprenant même ses plus célèbres disciples, s'est servie de vernis d'une qualité presque toujours supérieure, allant du jaune d'or transparent des Amati au rouge brun des Montagnana et des Bergonzi en laissant la suprême maîtrise à Antonius Stradivarius et à Joseph Guarnerius del Jesu. Ces vernis donnent une gamme de ton dont le principe colorant semble être le même ; ils présentent une pâte fine et souple, un dessous doré et miroitant que l'usure et surtout une certaine patine ont encore exalté.

La lutherie allemande, qui depuis bien des années semble avoir une prédilection pour le brun terne, avait autrefois des vernis pouvant rivaliser avec ceux de l'école italienne.

Les frères Hill estiment que la couleur et les effets optiques qui sont tant admirés n'existaient pas lorsque l'instrument était neuf. Ils ne sont que le fait du temps et de l'usage [Hill 1902].

Pour Reade, qui perçoit le plus intensément la teinte rouge des violons de Stradivari présentés à l'exposition des instruments de la collection Loan au South Kensington de 1872, celle-ci est due à la résine même qui constituerait le vernis, à savoir le sang-dragon [Reade 1872]. Mailand exprime une opinion proche. Pour lui, la couleur ne peut venir que de résines ou matières résineuses colorantes dissoutes dans une essence, car elles sont très "translucides et laissent si bien lire la veine du bois" [Mailand 1859]. De même, Tolbecque cite la gomme-gutte et le sang-dragon [Tolbecque 1903].

Pour de nombreux auteurs, la couleur est créée par des colorants intentionnellement ajoutés au vernis, et qui s'y diffusent de manière continue : "*La couleur est donnée par des colorants (Saftfarben), pour laisser voir le bois en transparence, sans le couvrir.*" [Niederheitmann 1956]. Sibire évoque le safran, Pique le rocou, Tolbecque le safran et le santal rouge et Sacconi la garance et le curcuma.

Les développements de la chimie et en particulier de la chimie des couleurs, à partir du 19^e siècle, ont une forte influence sur les sociétés européennes. Les applications de travaux sur les colorants, par exemple de William H. Perkin (1838-1907) et d'Eugène Chevreul (1786-1889), rendent familière au plus grand nombre l'idée de pouvoir obtenir par voie chimique toutes les nuances de couleur. Les hypothèses de Fry semblent s'inscrire dans ce contexte : Il affirme pouvoir reproduire toutes les couleurs rencontrées sur les vernis anciens, avec facilité, à partir de térébenthine et d'huile de lin, sans aucun colorant [Fry 1904]. Fry introduit la notion de dichroïsme, pour dénoter que la couleur transmise (jaune) diffère de la couleur réfractée (rouge, rarement violet). Cette notion a depuis rencontré un grand succès dans les communautés concernées [Condax 1970]. Dans un registre moins technique/chimique, Honeyman estime lui aussi que la couleur du vernis dépend seulement de la "cuisson" de l'ambre et ne nécessite pas de colorant [Honeyman 1893].

Une hypothèse originale, et qui a remporté une certaine adhésion, est celle proposée par Michelman au milieu du 20^e siècle [Michelman 1946]. Elle repose sur la compréhension chimique –relativement nouvelle– des phénomènes de coloration par des liaisons organométalliques. Peut-être trouve-t-elle son inspiration dans les procédés anciens de fabrication des teintures et des pigments laqués à partir de colorants d'origine naturelle [Gerber]. Il propose et réalise des vernis colorés dans une grande gamme de nuances, en formant des sels métalliques de ce qu'il nomme des acides terpéniques. Une fois les sels formés, il les mélange à l'huile pour réaliser des vernis.

Pour toutes les sources consultées, jusqu'à Sacconi, il est exclu que la couleur puisse être causée par des pigments minéraux et opaques dispersés dans le liant. Sacconi, en publiant dans son ouvrage la première micrographie (en noir et blanc) d'un éclat de vernis contenant des particules opaques, évoque la possibilité de pigments, ou en tout cas de charges minérales dispersées dans le vernis [Sacconi 1972]. Baese estime que des pigments laqués, à base d'extraits végétaux, comme la garance par exemple, sont les matières colorantes [Baese 1985, 1986].

3.2 De la sonorité

Pour Reade, le vernis joue uniquement un rôle visuel. Il n'évoque même pas une quelconque influence sur la sonorité de l'instrument, contrairement à tous les autres auteurs. Il est pourtant évident qu'un instrument n'aura pas la même sonorité non verni

("en blanc") et une fois verni. Le son "en blanc" peut être qualifié d'"âcre, mordant" [Sibire 1806].

Pour Savart, physicien qui a étudié le fonctionnement acoustique des instruments à archet, "*Le vernis sert à la beauté en même temps qu'il rend la qualité du son permanente*". Il estime que l'humidité a un rôle très négatif sur la durée de vie des bois de lutherie, et qu'au contraire des guitares dont les tables ne sont pas vernies, les violons conservent le moelleux et la force de leur sonorité. Il confirme en quelque sorte en ce sens le rôle probablement premier du vernis de tout objet en bois, à savoir le rôle de protection contre l'humidité. Il pense que le vernis à l'huile doit être réservé aux tables minces, et qui vibrent bien, et que le vernis de gomme-laque dans l'alcool fonctionne bien pour les tables épaisses, car moins pénétrant [Savart 1819, Greilsamer 1908].

C'est dans une brochure d'un amateur de la fin du 19^e siècle, Léon Mordret, qu'apparaît le rôle principal du fond de bois (i.e. des couches de préparation appliquées sur le bois) dans la sonorité de l'instrument [Mordret 1898 p.11-13]. D'après lui, les couches superficielles, d'une nuance plus vive, ont surtout pour but l'agrément de l'œil.

C'est la combinaison de la substance dont [les premières couches] sont formées avec le bois qui en est fortement imprégné, sous l'influence de la vibration prolongée due à un long exercice, que doit résulter ce travail de perfectionnement, pour ainsi dire sans limites, qui s'accomplit dans les instruments qui en ont été enduits.

Il considère que ces couches de préparation doivent être à base d'huile et de résines tendres, afin qu'elles ne prennent pas avec le temps une dureté excessive et nuisible.

L'expression de cette pensée traduit bien la correspondance entre les qualificatifs de la sonorité ("maigre", "aigre", etc.) et certaines propriétés des matériaux qui sont responsables de cette sonorité dans l'esprit de cet auteur (comme de nombreux autres).

Les frères Hill estiment, quant à eux, que le vernis est à l'origine de la sonorité spécifique, du timbre des Stradivari, Guarneri, Bergonzi, etc. Leur démonstration s'appuie sur le fait que certains instruments de Vuillaume ou de William Parker ont beau être d'excellentes copies de Stradivari en termes de géométrie, de forme et de choix des bois, pour autant leur sonorité en est très différente [Hill 1902 p. 178-180].

La hardiesse de la conception architecturale des violons des anciens Italiens qu'illustre l'extrême finesse (2 à 3 millimètres d'épaisseur) des tables d'harmonie des

violons de Stradivari et Guarneri, a fasciné de nombreuses générations de luthiers. Sacconi est néanmoins le premier à exprimer clairement que c'est le vernis qui peut permettre à des tables d'une telle finesse de bien vibrer. En particulier, les premiers matériaux appliqués sur le bois contribueraient à le rigidifier, le durcir, et le vernis contribuerait ainsi à l'équilibre structurel et aux propriétés vibratoires de la table et du fond. C'est pourquoi il évoque une substance vitreuse, le silicate de potassium et de calcium [Sacconi 1972]. Cette hypothèse trouvera un écho favorable et –semble-t-il– des confirmations par deux études, mettant en évidence une sous-couche de vernis riche en matières minérales alumino-silicatées [Barlow 1988a,b], ou au moins des particules minérales dans le vernis [Nagyvary 1988]. Des ingrédients comme la pouzzolane sont évoqués, des analogies avec le ciment romain, ou même avec les couches de préparation des tableaux italiens de la Renaissance sont dressées. Des luthiers, actuellement, poursuivent leurs recherches dans cette voie [Laulhère 2008].

3.3 Des ingrédients et des procédés de vernissage

La plupart des auteurs s'accordent sur l'existence de deux strates. La première est nommée encollage, préparation, ou *ground layer*, ou *ground* en anglais. La suivante est appelée "vernis coloré" ou simplement "vernis".

Au-delà de cette structure sommaire, de très nombreuses hypothèses, divergentes, ont été proposées, et de nombreux ingrédients, plus ou moins rares, invoqués.

Pour l'abbé Sibire et Nicolas Lupot, un encollage est nécessaire pour protéger le bois. Le vernis est à l'huile, [Sibire 1806]. La lettre de Pique confirme l'usage d'huile [Pierre 1793] (Cf. 2.2.1).

Pour Reade, il y aurait d'abord une première strate ("encollage") qui serait un vernis à l'huile, puis le vernis coloré serait une solution de sang-dragon dans de l'alcool [Reade 1872]. L'auteur explique la faible cohésion du vernis coloré à l'encollage, et les craquelés et lacunes de vernis coloré qui en résultent.

Niederheitmann pense que les Italiens passaient un léger encollage à la colle, par exemple d'esturgeon. Pour le vernis, il estime qu'ils ont, comme de tout temps, expérimenté des vernis à l'huile et à l'alcool.

Pour Mailand, les vernis des anciens sont à l'huile. Cet auteur expérimentateur s'appuie sur l'odeur dégagée par les vernis lorsqu'il est frotté avec un linge légèrement

mouillé. Les résines employées étaient des résines souples, principalement le mastic, la sandaraque, le benjoin, et peut-être le copal tendre. Jean-Baptiste Guadagnini et d'autres auraient employés des vernis à la gomme-laque mêlée avec des résines plus ou moins souples, le tout dissout dans l'alcool [Mailand 1859].

Honeyman estime que l'encollage est fait de gamboge dissout dans l'alcool, et que le vernis est un vernis à l'huile et d'ambre, étendu d'essence de térébenthine [Honeyman 1893].

Haweis nous transmet que Perkin, le chimiste anglais, aurait détecté de l'ambre dans un vernis gratté d'un violon de Joseph Guarnerius. Cette nouvelle semble avoir eu un certain retentissement outre-Manche [anonyme 1880a,b, Honeyman 1893 p. 25, Haweis 1909]. Nous n'avons pas pu retrouver le compte-rendu original de l'analyse de Perkin.

D'après Mordret, la base de toute préparation semble devoir être l'huile, mais alliée à des gommés ou résines tendres [Mordret 1898].

Bien qu'ils aient une opinion plus précise sur la question, les frères Hill n'expriment dans leur livre que peu d'avis (le vernis est à l'huile et contient une gomme avec de propriétés siccatives ainsi que des matières colorantes), en réaction aux trop nombreuses publications fantaisistes à leur goût– sur le sujet [Hill 1902].

Pour avoir effectué des tests de dissolution à l'alcool, Tolbecque conclut que les anciens vernis italiens sont à base d'alcool ou d'essence [Tolbecque 1903]. Il cite Bonnani pour estimer qu'un encollage incolore est à base de sandaraque dans l'alcool. Si l'encollage est jaune, c'est que la gomme-gutte et éventuellement de l'aloès soccotrin remplacent la sandaraque.

Fry estime que les vernis anciens étaient à base d'huile et constitués d'oxydes terpéniques (plus ou moins déshydratés) dissouts dans l'huile de lin, elle-même oxydée à divers degrés, le tout étant finalement dilué avec de l'essence de térébenthine. Il propose l'acide nitrique comme agent oxydant [Fry 1904].

L'hypothèse de l'utilisation de propolis aurait été initialement émise par un certain Gollovin à Saint Petersburg [Colombo 1997]. En 1968, Fulton publie une théorie selon laquelle la propolis est le constituant résineux majeur (et jusqu'alors secret) du vernis de Crémone [Fulton 1968]. Il est suivi entre autres par Knopf [Knopf 1979] et par Sacconi. D'après ce dernier en effet, le vernis coloré est à base de propolis, térébenthine de

mélèze ou sandaraque, le tout dissout dans l'alcool alors que l'encollage est composé d'un mélange d'albumine ou blanc d'œuf avec de la gomme arabique ou de cerisier dissoute dans l'eau avec un peu de miel et de sucre candi. [Sacconi 1972]. En 1988, Fulton propose une nouvelle théorie, dans laquelle la térébenthine est l'ingrédient résineux majeur, et la propolis n'est présente que comme agent colorant, sous la forme de propolate d'aluminium [Fulton 1988].

Condax, s'appuyant sur des analyses chimiques d'anciens vernis italiens, ainsi que sur la théorie du "dichroïsme" de Fry, conclut à une formulation complexe de colophane pré-chauffée et oxydée à l'acide nitrique, en émulsion avec un savon de calcium et d'huile de lin, l'émulsion étant stabilisée par une colle protéinique. Avant l'application de cette émulsion, les pores du bois sont remplis de colophane, puis recouverts d'une couche d'étanchéification protéinique [Condax 1970].

Baese propose la réalisation du "vernis classique italien pour violon" d'après plusieurs recettes anciennes (Cf. 2.1.2) [Baese 1985]. Tous ces vernis sont à base d'huile, certains incorporent de l'ambre fossile. D'après lui, la couche de préparation est de même nature que la couche de vernis coloré.

Le système de vernis proposé par un luthier nommé Arakelian est à base de myrrhe dans l'alcool ou traitée avec de la potasse dans de l'eau [Arakelian 1981].

Robson estime que les constituants de bases pour faire un vernis pour violons sont l'huile, la résine et l'essence de térébenthine. En particulier, l'essence de térébenthine est d'après lui indispensable pour obtenir le craquelé fréquemment observé sur les anciens vernis italiens [Robson 2007].

Les tableaux ci-après synthétisent les différentes hypothèses en termes de procédés et d'ingrédients des anciens vernis italiens.

Tableau 2 : Hypothèses sur la nature de l'encollage (ou : "fond de bois")

<i>Auteur</i>	<i>Alcool</i>	<i>Essence</i>	<i>Huile</i>	<i>Matières Filmogènes</i>	<i>Source de la couleur</i>
[Reade 1872]			✓		
[Niederheitmann 1877]				Colle protéique	
[Honeyman 1893]	✓			Gamboge	Gamboge
[Mordret 1898]			✓	Gomme ou résine tendre	
[Hill 1902]					
[Tolbecque 1903]	✓			Sandaraque	Gamboge ou aloès
[Condax 1970]				Colle protéique	
[Sacconi 1972]				Blanc d'œuf, miel, gomme, sucre candi / Silicate de potassium et de calcium	
[Baese 1985]		✓	✓	Résines	

Tableau 3 : Hypothèses sur la nature du vernis coloré (ou : "verniss")

<i>Auteur</i>	<i>Alcool</i>	<i>Essence</i>	<i>Huile</i>	<i>Matières Filmogènes</i>	<i>Source de la couleur</i>
[Sibire 1806]			✓		Safran
[Mailand 1859]			✓	Sandaraque, ou benjoin, copal tendre	
[Reade 1872]	✓			Sang-dragon	Sang-dragon
[Niederheitmann 1877]	✓		✓		
[Honeyman 1893]		✓	✓	Ambre	
[Hill 1902]			✓	Gomme	
[Tolbecque 1903]	✓	✓			
[Fry 1904]		✓	✓	Acides terpéniques	
[Michelman 1946]			✓	Résine terpénique	Sels d'acides terpéniques
[Fulton 1968]				Propolis	
[Condax 1970]			✓	Emulsion colophane oxydée + huile de lin en savon avec du calcium	
[Sacconi 1972]	✓			Propolis + téréb. de Venise ou sandaraque	
[Knopf 1979]				Propolis	
[Arakelian 1981]	✓			Myrrhe	Myrrhe
[Baese 1985]		✓	✓	Résines	Pigments laqués
[Fulton 1988]				Térébenthine	Propolate d'aluminium
[Robson 2007]		✓	✓	Résine de conifère	

3.4 Du "secret" et des causes de la "décadence"

Depuis le début du 19^e siècle, cette recherche rétrospective du vernis s'appuie sur l'observation des vernis "classiques" italiens –crémonais en particulier, et sur des tentatives de reconstitution, visant à l'imitation des effets visuels observés sur ces vernis anciens. Cette démarche prédomine dans le secteur de la lutherie depuis lors. Il semble que l'émergence de notions comme celle de "secret perdu", d'ingrédient mystérieux, de "décadence", c'est-à-dire du déclin de qualité des vernis observé pour les instruments fabriqués à partir de la moitié du 18^e siècle– date du début du 19^e siècle, et que les nombreuses reprises de ces notions aient contribué au mythe d'une connaissance extraordinaire ou perdue.

Mailand estime, dès 1859, qu'il ne pouvait y avoir "une chose qui a existé plus d'un siècle, et qui a été transmise pendant plusieurs générations de luthiers, [qui] soit restée secrète. Elle devait nécessairement être connue de tout le monde, et n'a été abandonnée qu'au moment où un progrès considérable s'est fait dans la fabrication des vernis" [Mailand 1859].

Les frères Hill transmettent le témoignage d'un descendant de Stradivari, Giacomo Stradivari [Hill 1902 p. 166-171]. Celui-ci aurait eu en sa possession une Bible venant de son ancêtre, dans laquelle la "*célèbre recette du vernis et la manière de l'appliquer*", datant de 1704, aurait été inscrite à l'intérieur de la couverture. Giacomo Stradivari aurait cependant détruit cette Bible, après en avoir scrupuleusement copié le texte manuscrit. Il la garderait jalousement secrète, malgré l'insistance de Vuillaume et de nombreux autres sollicitateurs. Que ce témoignage reflète la réalité historique ou non, il a contribué à perpétuer l'idée d'un secret et d'un mystère entourant la composition des vernis de Stradivari. Par ailleurs, les frères Hill pensent que chaque facteur avait sa propre optimisation du vernis (proportions huile/résines/matières colorantes, procédé pour les mélanger, technique d'application), mais que dans les ingrédients eux-mêmes ne réside pas un secret partagé uniquement par quelques-uns.

Hart admet une disparition soudaine du vernis "italien" au plus tard en 1760. D'après lui, le vernis aurait été composé d'une gomme alors commune, dont la principale utilisation n'était pas les vernis de lutherie, mais un débouché bien plus

important en quantité. Ce débouché aurait cessé, et, par conséquent, cette matière n'aurait été ni commercialisée ni disponible pour les luthiers [Hart 1875].

Il est cependant plus probable que les vernis gras aient été abandonnés au profit des vernis à l'alcool ou à l'essence, comme l'affirment plusieurs auteurs, par exemple :

Il est d'ailleurs à remarquer que le Lutherie est tombée en décadence aussitôt que les vieux procédés ont été abandonnés. [...] Tous les anciens maîtres passent pour avoir employé le vernis à l'huile. Au milieu du XVIIIe siècle, cet enduit souple, onctueux, mais très long à sécher, a été remplacé par le vernis à l'esprit de vin, qui sèche immédiatement et permet de livrer l'instrument en quelques jours après son application [Mordret 1898].

De même, les frères Hill expliquent l'abandon graduel du vernis à l'huile par l'introduction de nouvelles méthodes, plus faciles, pour dissoudre les résines au moyen de solvants. Elles ont apparemment permis de satisfaire les besoins des luthiers, en leur permettant de vernir plus facilement, et surtout de réduire considérablement le temps de séchage. Ils décrivent également l'évolution du marché des instruments de musique : d'après eux, vers la moitié du 18^e siècle, la demande pour des instruments de haute qualité diminue, probablement en raison de la prospérité déclinante de l'Eglise italienne et de l'existence d'un déjà grand nombre d'instruments de bonne facture [Hill 1902 p. 176-177].

4> Conclusion de l'étude historique

Dans la période étudiée (16^e-18^e siècles), il n'existe pas de source historique connue, venant de luthiers ou d'observateurs directs de leur travail, qui décrive les matériaux, outils et procédés utilisés par les luthiers pour préparer et appliquer les vernis sur les instruments qu'ils produisaient.

A partir de sources bibliographiques indirectes, il est possible de dresser une esquisse du contexte technique des pratiques de vernissage en Europe durant cette période, en particulier pour la formulation des vernis. Il semble que l'essor des vernis clairs et à l'essence, et que l'abandon des vernis gras, ait constitué une rupture technique au milieu du 18^e siècle. Cette rupture technique, associée à un contexte socio-économique plus exigeant en termes de rapidité de production, aurait provoqué une rupture dans la chaîne de transmission principalement orale de l'apprentissage du vernissage dans les ateliers de lutherie.

Dès le début du 19^e siècle, de nombreux luthiers et expérimentateurs en sont réduits à des conjectures quant à la technique de vernissage des anciens luthiers italiens, dont les instruments sont alors perçus comme bien meilleurs que la production contemporaine. De nombreuses hypothèses sont alors proposées, s'appuyant sur l'apparence visuelle ou d'autres propriétés générales des vernis, quasi exclusivement des instruments de la famille du violon. Il est probable que parmi celles-ci, il y ait une part de réalité !

Quoiqu'il en soit, et hormis un relatif consensus semblant se dégager autour de la nature grasse du vernis de lutherie, le débat est encore vif sur la question des anciens vernis italiens. De surcroît, les preuves historiques et expérimentales avancées par les multiples contributeurs sont relativement fragiles. D'un point de vue plus général, les techniques de vernissage européennes ne sont pas connues.

Afin de tenter d'aboutir à des connaissances plus solides sur celles-ci, une autre approche, s'appuyant sur l'analyse physico-chimique de la matière des vernis anciens est proposée en complément de l'approche historique. Cette approche se fonde sur le développement d'une méthodologie analytique et sur l'étude d'un corpus d'instruments anciens –vestiges matériels de techniques perdues, proposant d'élucider différentes problématiques mises au jour par l'étude historique.

Méthodologie analytique et résultats

1 > État de l'art

1.1 Introduction

Depuis le 19^e siècle, les vernis des instruments ont fait l'objet d'analyses relatées dans diverses publications. Toutefois, à ce jour, un seul article, publié en 1987, évoque une méthodologie analytique spécifique adaptée à l'étude des vernis d'instruments de musique [Roelofs 1987]. Depuis, de nouveaux développements analytiques ont permis de réaliser d'autres études. Très récemment, simultanément à ce travail de doctorat, un article a proposé une lecture synthétique des résultats obtenus sur des vernis de violons [Tai 2007].

Ce chapitre propose une synthèse des différentes tentatives de caractérisation physico-chimique de la composition et de la structure des vernis, en évaluant leurs apports respectifs à la connaissance des techniques anciennes de vernissage.

Nous proposerons un modèle simple de vernis qui puisse permettre de classer les différentes informations d'un vernis obtenues au cours des observations, et des mesures et analyses physico-chimiques.

1.2 Proposition d'un modèle de vernis d'instrument de musique

D'un point de vue structurel, le vernis d'un instrument de musique peut être défini simplement comme un revêtement constitué d'une ou plusieurs strate(s) appliquée(s) à la surface de l'instrument. Chaque couche est constituée d'une substance filmogène organique, et éventuellement, de particules de nature inorganique.

Les techniques d'observation, de mesure physique et de chimie analytique permettent d'accéder à des informations objectives sur le vernis d'un instrument de musique. Ces informations se rapportent :

- Aux matériaux mis en oeuvre dans sa réalisation, organiques (comme les huiles et les résines) ou inorganiques (comme les pigments, charges et siccatifs) ;
- A sa structure : épaisseur de chacune des éventuelles multiples couches, à l'interface vernis-bois ;
- A son vieillissement : état de dégradation des matériaux (altération chimique, physique)
- A son homogénéité : usures, retouches, revernissage ;

1.3 Revue des publications relatant des analyses de revêtements d'instruments de musique

1.3.1 Vernis

Les premiers travaux analytiques semblent être dus à Michelman. A la fin des années 1940, il publie des analyses semi-quantitatives réalisées par spectroscopie d'émission atomique (AES) faites, à sa demande, par des chimistes comme Condax. Celui-ci étudie divers échantillons de vernis, provenant d'un violoncelle de Francesco Ruggieri, daté de 1691 [Michelman 1948a], du violoncelle le "Prince Gurski", fabriqué par Antonio Stradivari en 1697 [Michelman 1949, 1950a], d'un violoncelle de Nicolo Amati, daté de 1682 [Michelman 1950b] et de onze autres instruments [Michelman 1948b, 1967]. Michelman attribue les éléments majeurs détectés à des résinates métalliques, qui seraient donc à l'origine des colorations des vernis.

Une vingtaine d'années plus tard, Condax publie d'autres résultats d'analyse sur des vernis d'instruments italiens. Outre quelques mesures de points de fusion, il rapporte avoir effectué des tests de solubilité, ainsi que quatre analyses élémentaires par AES et présente également la photographie d'une coupe stratigraphique d'un prélèvement de vernis provenant d'un violoncelle de Goffriller daté 1700, 1730 ou 1731 (Cf. Figure 10). Il mentionne avoir identifié des protéines et des acides gras sur un instrument de Guarneri daté de 1669, et de la colophane et une huile siccative sur un autre instrument, à l'aide d'indicateurs colorés et par spectroscopie infrarouge (IRTF) [Condax 1966, 1968, 1970, 1982].

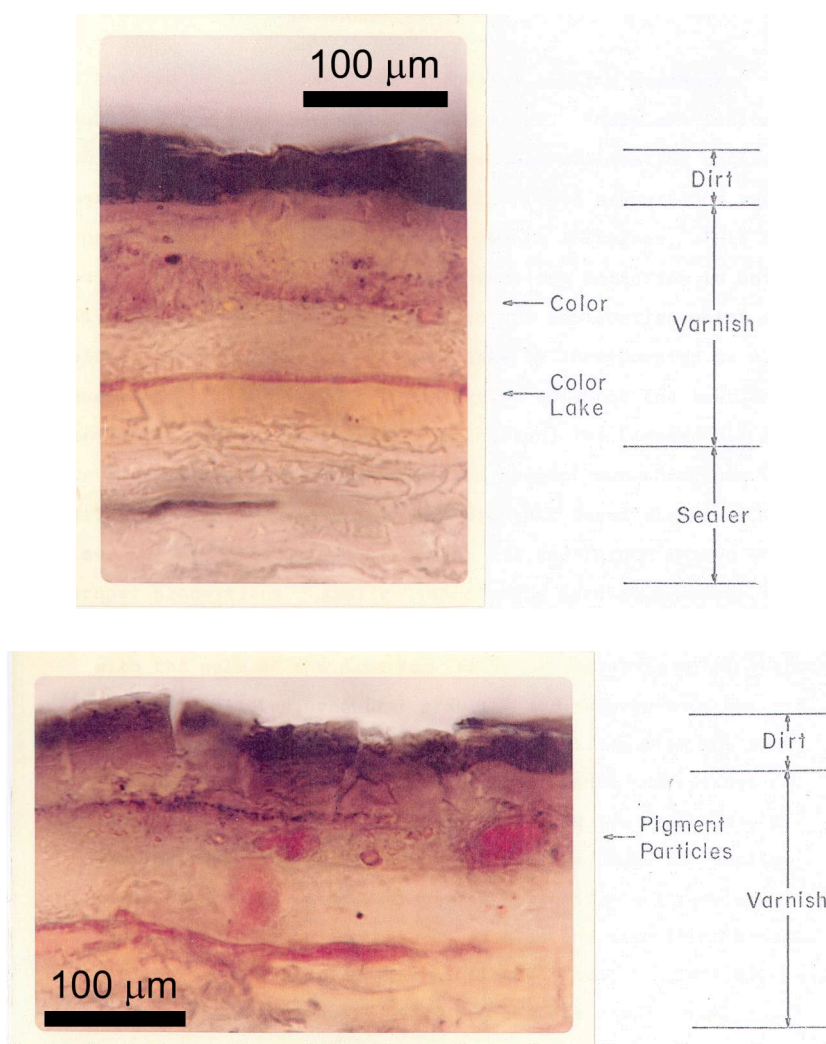


Figure 10 : Micrographies annotées de la coupe transverse d'un échantillon de vernis provenant d'un violoncelle de Goffriller, reproduite de [Condax 1970], à partir d'une copie originale du rapport maintenant conservée au Scientific Research Department, National Gallery of Art, Washington, DC). Les barres d'échelle ont été ici ajoutées pour plus de clarté, à partir des dimensions des microphotographies originales et des grossissements indiqués dans le rapport.

En 1977, White, chimiste travaillant à la National Gallery à Londres, spécialisé dans l'analyse des matériaux des peintures de chevalet, analyse trois vernis d'instruments à cordes frottées. Il propose alors les premières identifications de composés organiques présents dans des vernis anciens (réalisées grâce à la chromatographie en phase gazeuse CPG) [White 1978]. Cinq autres de ses analyses sont ensuite présentées dans une revue spécialisée sur le violon [White 1984, Dilworth 1984, Baese 1996]. Ces huit vernis renferment des résines naturelles (résines de *Pinus* sp. et dans certains cas de la sandaraque, du copal et du mastic ou du dammar) et des huiles siccatives. Plus récemment¹⁸, de l'huile siccative a été décelée dans le vernis d'une

¹⁸ Ces travaux ont été publiés durant le cours de ce travail de doctorat et suite à des publications associées à celui-ci.

contrebasse italienne [Caruso 2007], des mélanges huile siccativ/résine de pin dans un violon italien du 18^e siècle [Chiavari 2007, 2008] et dans deux Stradivari [Pollens 2009].

Tove et al. présentent dans les années 1970 des spectres RBS et PIXE de sept vernis anciens sans en tirer de conclusions particulières [Tove 1974, 1980].

Dans une transcription d'une communication orale donnée par Baese, celui-ci rapporte l'utilisation de CPG, IRTF, pyrolyse, indicateurs colorés de pigments et protéines, microscopie électronique à balayage MEB/EDX, résonance magnétique nucléaire (RMN) et diffraction des rayons X pour analyser trois échantillons de vernis. Étonnamment, des cristaux d'acide succinique, mélangés à des huiles siccatives et des diterpènes sont identifiés. Baese en déduit que de l'ambre de Baltique fondue est un des ingrédients de ces vernis. Malheureusement, aucune donnée analytique (chromatogramme, diagramme de diffraction, etc.) n'accompagne cette communication par ailleurs unique [Baese 1986]. De tels résultats n'ont jamais pu être confirmés ou corroborés par d'autres analystes.

Une coupe transverse d'un vernis a certes été présentée par Condax dans un rapport interne [Condax 1970], mais la première investigation publiée de la structure multistratée de vernis anciens l'est par Barlow et ses collaborateurs en 1988. Un violoncelle de Stradivari de 1711 et trois autres instruments sont alors étudiés. Une strate dénommée *ground layer* y est mise en évidence, riche en minéraux d'après une analyse par MEB/EDX (Cf. Figure 11). Les auteurs suggèrent qu'une terre rouge de pouzzolane a été incorporée à cette strate, en s'appuyant sur ses similarités spectrales avec les particules analysées dans les deux vernis de Stradivari [Barlow 1988, 1989a, 1989b].

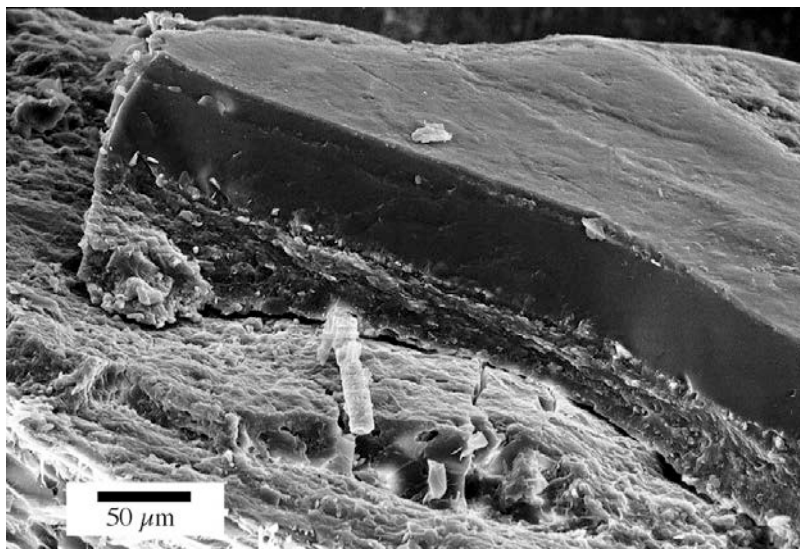


Figure 11 : Vue MEB/EDX d'un vernis de Goffriller, mettant en évidence une sous-couche minérale (Figure reproduite de [Barlow 1989b]).

En 1988 également, et en effectuant aussi les analyses élémentaires en microscopie électronique à balayage, Nagyary et Ehrman étudient quatre échantillons de vernis, partiellement dissouts dans du dichlorométhane, d'anciens instruments italiens. Des particules minérales de 200 nm et plus sont identifiées, d'après les spectres EDX, comme étant de divers minéraux, par exemple du feldspath ou du quartz [Nagyvary 1988a, 1988b]. Des années plus tard, Nagyvary mentionne d'autres analyses sur d'autres vernis italiens anciens [Nagyvary 1993, 1996, 2005].

Des analyses de spectrométrie IRTF en réflexion effectuées sur quinze vernis d'instruments du 18^e siècle sont rapportées en 1993 [Korte 1993, Staat 1996]. Meyer mentionne trente-trois analyses par IRTF, permettant l'identification de trois compositions-types :

- Mélanges gomme-laque et sandaraque,
- Gomme-laque seule ou majoritaire,
- Mélange d'huile siccatrice avec de petites quantités de résine de pin et de mastic [Meyer 1995].

L'auteur ne donne que très peu d'informations sur la banque de matériaux de référence utilisée pour identifier ces mélanges par ailleurs très spécifiques. D'après une lettre (non publiée) de Meyer, il a étudié le vernis d'un archiluth conservé au Musée de

la musique¹⁹ à l'aide d'un indicateur coloré non décrit, sur une coupe transverse. Le test est négatif quant à la présence de protéine [Meyer 1996].

Des analyses élémentaires par TXRF de micro-prélèvements de vernis provenant de dix-neuf instruments sont publiées par von Bohlen et ses collègues [von Bohlen 1996, 1997, 1999, 2004a, 2004b, 2006, Staat 2000]. Les données quantitatives obtenues permettent aux auteurs de distinguer, grâce à la signature élémentaire obtenue, des luthiers ou des centres de productions [von Bohlen 1999], des retouches [von Bohlen 2004b, 2007] voire des contaminations provoquées par le moulage des instruments [von Bohlen 2004b, 2007, Staat 2000]. D'autres analyses inorganiques élémentaires sont conduites par von Bohlen en utilisant le μ -PIXE. En particulier, la distribution des éléments en fonction de l'épaisseur dans le vernis est obtenue [von Bohlen 2007]. Enfin, bien plus récemment, du vermillon a été détecté dans le vernis de deux violons de Stradivari [Greiner 2009].

Les craquelures, rides et autres altérations de l'état de surface de 73 vernis d'instruments sont documentées aux échelles macro- et mésoscopique, afin de pouvoir définir une typologie des vernis en fonction des changements de l'état de surface du vernis [de Bruyn-Ouboter 2004].

1.3.2 Les bois

De nombreuses études dendrochronologiques ont permis la datation de tables d'harmonie en bois de conifères d'instruments bien identifiés (voir par exemple [Topham 1998, 2000, Wilson 2004, Klein 1989, 1996, Burckle 2003, Vaiedelich 2004]). En confrontant la date de fabrication de l'instrument parfois présente sur l'étiquette et la datation livrée par l'analyse dendrochronologique, il est possible d'estimer le temps de séchage (maximal) du bois.

D'autres travaux portant sur la caractérisation de fragments de bois d'instruments anciens ont été publiés. L'objectif était de déterminer si des traitements chimiques avaient été appliqués aux bois de lutherie avant le vernissage ou même leur mise en forme.

En 1980, Tove et ses collègues présentent les premiers résultats de RBS et PIXE appliqués à des échantillons de bois [Tove 1974, 1980]. Nagyvary observe au MEB

¹⁹ Il s'agit d'un archiluth de Christoph Koch, 1654, Venise, E.546.

trois échantillons de bois (de l'épicéa du Stradivari le "Betts", daté de 1704, du bois d'un Guadagnini daté de 1750 et d'un violon de Guarneri daté de 1735) et découvre de nombreux résidus inorganiques et une forte concentration de sel. Il explique ces résultats par l'immersion ou le flottage du bois dans l'eau de mer avant le travail de lutherie. Des traces de moisissures étayaient l'hypothèse d'un bois conservé à un taux d'humidité élevé. Il attribue aussi les changements de la structure du bois (la dégradation des ouvertures intercellulaires) à l'action de micro-organismes se développant dans l'eau [Nagyvary 1988b]. Toutefois, en appliquant la même technique d'examen à treize échantillons d'épicéa provenant d'instruments italiens, Barlow et Woodhouse montrent toutefois que des ouvertures intercellulaires sont parfois restées intactes dans des instruments anciens [Barlow 1990].

Du point de vue de l'analyse des propriétés optiques des bois anciens, seuls les travaux de Baese apportent des indications quantitatives par la mesure d'indices de réfraction d'un échantillon d'érable provenant d'un instrument de Stradivari, et d'un échantillon d'épicéa provenant d'un instrument de Guarneri daté de 1689. Cette étude est à ce jour la seule à fournir des données sur les propriétés optiques de bois anciens [Baese 2001].

Enfin, Nagyvary et ses collègues ont comparé des échantillons d'érable de cinq instruments anciens à de l'érable récent à l'aide de la RMN et de la spectrométrie IRTF en mode ATR. D'après ces auteurs, les différences observées seraient à attribuer à un traitement préliminaire du bois plutôt qu'à son vieillissement naturel [Nagyvary 2006]. D'après des résultats d'analyses élémentaires, ils déduisent la présence d'agents inorganiques jouant le rôle de conservateurs dans les bois [Nagyvary 2009].

1.4 Synthèse de ce qu'on sait et ce qu'on ignore encore....

1.4.1 Méthodes analytiques choisies dans les travaux précédemment publiés

Les travaux précédemment publiés et résumés ci-dessus présentent des analyses de vernis réalisées sur un maximum de 125 instruments anciens, ainsi que des analyses de 13 échantillons de bois. Malheureusement, les analyses présentées ne sont que

partielles et les résultats présentés ne traitent souvent que d'un des aspects suivants (Cf. Figure 12) :

- Soit de la composition fonctionnelle ou moléculaire de la matière organique (huiles, résines, etc.)
- Soit de la composition élémentaire de la matière inorganique (pigments, siccatifs, etc.)
- Soit de la stratigraphie des vernis appliqués sur l'instrument.

Ces caractérisations incomplètes ne permettent pas une meilleure compréhension des matériaux et techniques employées pour vernir ces instruments.

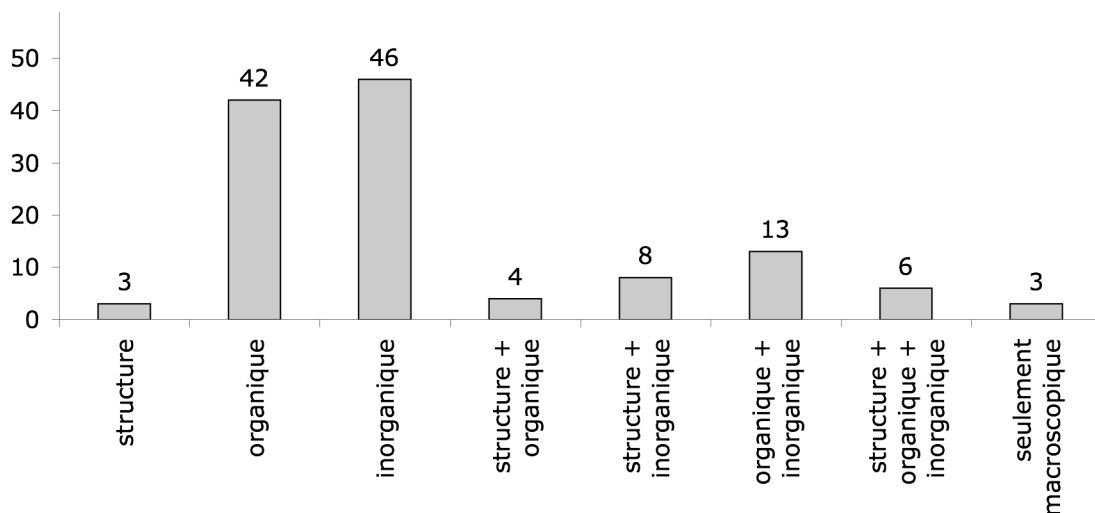


Figure 12 : Nombre d'instruments étudiés en fonction des aspects analytiques abordés dans la littérature scientifique.

Il convient également de souligner que les informations d'ordre expérimental sont souvent absentes, ce qui limite la portée des résultats. Ainsi, une teneur élémentaire élevée en azote est attribuée à la présence de protéines dans des vernis, et la mise en évidence d'acides aminés est interprétée comme étant due à une colle animale, mais les procédures expérimentales ne sont pas détaillées [Condax 1966, 1970, 1982]. Les mesures de température de fusion, ou les tests de solubilité ne permettent pas d'identifier avec certitude des composés, qui plus est des mélanges vieillis de substances naturelles [Condax 1966, 1970, 1982]. Si des tests ponctuels avec des indicateurs colorés [White 1984, Dilworth 1984, Baese 1986, Meyer 1996] (employés ici pour détecter des protéines, des gommes ou des pigments laqués) peuvent fournir des résultats satisfaisants, ils peuvent aussi être facilement biaisés par la présence de fibres

de bois ou par une contamination lors de la manipulation de l'instrument ou du prélèvement.

La spectroscopie IRTF en transmission, en dispersant le prélèvement dans une matrice de KBr, ou en réflexion directement sur le prélèvement, permet de caractériser la matière organique [Condax, 1970, 1982, Korte 1993, Meyer 1995, Staat 1996]. L'identification est alors effectuée en cherchant la meilleure correspondance entre le spectre IRTF du prélèvement (ou d'au moins certaines bandes de vibration) avec celui d'un matériau d'une base de données (ou bandes de vibration). Toutefois, peu d'informations concernant les bases de données utilisées sont indiquées dans les rapports d'analyses que nous avons étudiés. De surcroît, la détermination certaine de la composition de mélanges vieillis d'huiles et de résines naturelles est pratiquement impossible par la seule spectroscopie IRTF. Les résultats publiés doivent donc être considérés avec prudence [Derrick 1999, Scalarone 2003].

Les techniques chromatographiques, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) éventuellement couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM), permettent de séparer et d'identifier les molécules organiques, après la préparation du prélèvement par solubilisation parfois suivie d'une méthylation [White 1978, 1984, Caruso 2007]. Ces techniques sont éprouvées depuis des dizaines d'années pour l'identification des liants dans la peinture de chevalet (voir par exemple [Mills 1994, van der Berg 2000, Osete-Cortina 2004, Scalarone 2001]). Les molécules identifiées peuvent être associées à une famille de matériaux naturels, voire être des biomarqueurs spécifiques d'un matériau. Ainsi, le larixol est spécifique de la résine exsudée par l'épicéa *Larix Decidua*, communément dénommée "térébenthine de Venise". Les techniques chromatographiques ne donnent pas d'information sur la fraction polymérique du vernis. Alors que les mécanismes de séchage et de vieillissement naturels modifient la composition moléculaire du vernis, la CPG/SM permet non seulement d'identifier les molécules originales et les produits de dégradation, mais aussi d'évaluer l'état d'oxydation du matériau [van der Berg 2000].

La matière inorganique a été étudiée uniquement par des analyses élémentaires. La TXRF, le μ -PIXE et la microsonde électronique, appliqués depuis les années 1990 aux vernis d'instruments de musique, sont considérés comme des techniques quantitatives après étalonnage [von Bohlen 1997, 1999, 2004a, 2004b, 2006, 2007, Nagyvary 2009]. En revanche, les autres techniques d'analyses comme l'AES

[Michelman 1967, Condax 1970, 1982], le PIXE/RBS [Tove 1974, 1980] et les analyses EDX [Barlow 1988, Nagyvary 1988a, 1988b] sont qualitatives. L'analyse élémentaire des vernis fournit des informations utiles mais limitées. L'analyse EDX permettent d'identifier des particules individuelles par comparaison avec des matériaux de référence [Barlow 1988] ou avec des banques de spectres élaborées en pétrographie [Nagyvary 1988a,b]. Cependant, de telles techniques sont impuissantes à discerner des composés de compositions élémentaires similaires. Pour réaliser une identification plus précise, il faut combiner l'analyse élémentaire à des analyses cristallographiques ou spectrométriques (IRTF ou Raman).

La stratigraphie du vernis (nombre de strates, épaisseur de chaque strate) et la morphologie des interfaces entre les strates ont été étudiées d'abord par microscopie optique. A cette fin, le prélèvement doit conserver toutes les strates de vernis, de la surface de l'instrument au bois. Plusieurs auteurs rapportent des observations de prélèvements préalablement enrobés dans un polymère transparent et découpé en coupes minces avec un microtome, pour l'observation en microscopie optique en transmission [Condax 1970, Baese 1986] et en lumière polarisée [Nagyvary 2005] ou en épifluorescence [Baese 1986]. Nagyvary et Ehrman publient des images de microscopie électronique (MEB) à un grossissement tel qu'il y est impossible de distinguer une quelconque stratigraphie [Nagyvary 1988a]. En revanche, à la même époque, Barlow et ses collègues présentent plusieurs images de MEB de coupes transverses de prélèvements cassés et non polis. Ces images autorisent une lecture aisée de la stratigraphie, en révélant les différences de texture et de morphologie des strates observées [Barlow 1988, 1989a, 1989b, 1989c].

Toutes les techniques analytiques utilisées reposent sur le prélèvement du vernis d'un instrument de musique ancien. Certaines publications rapportent des prélèvements de 0,5 g [Condax 1970, 1982], ou de 1 à 2 cm² [White 1978] voire 28 cm² [Michelman 1967] de vernis. Ces quantités de matière sont de nos jours considérées comme excessives pour des objets patrimoniaux. L'évolution récente des techniques analytiques permet de réduire significativement la taille du prélèvement, et éventuellement de s'en dispenser.

1.4.2 Types, origines et dates de fabrication des instruments de musique étudiés

De nombreux types d'instruments de musique peuvent être vernis : des guitares, harpes, cistres, violes de gambe, luths, certains clavecins et pianos, entre autres. La littérature scientifique rapporte presque exclusivement l'analyse de vernis d'instruments de la famille du violon. Parmi les 125 instruments étudiés, seuls deux ne font pas partie de cette famille (Cf. Figure 13). Il est par ailleurs notable que, pour un tiers des analyses publiées, le type d'instrument n'est pas spécifiquement précisé, et que nous devons déduire par d'autres informations qu'il s'agit probablement d'un instrument de la famille du violon²⁰.

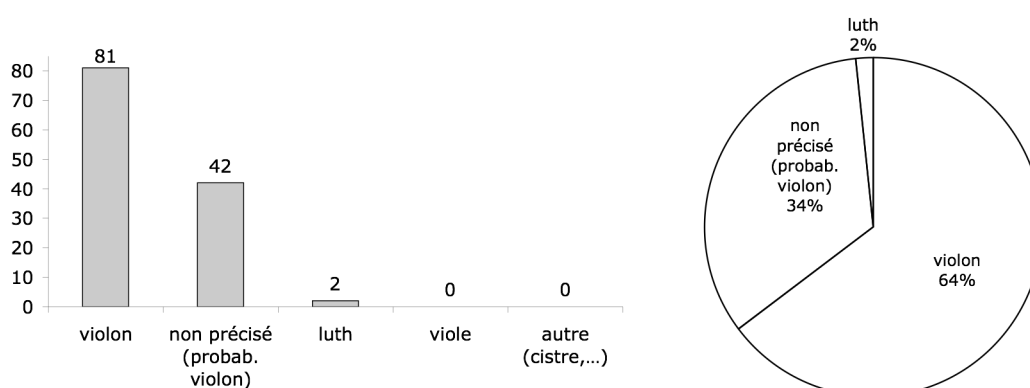


Figure 13 : Répartition par famille d'instrument des instruments étudiés dans la littérature scientifique.

La plupart des vernis analysés ont été prélevés sur des instruments italiens. Parmi les 125 résultats, 87 (soit 70 %) sont d'Italie, et 42 (soit 34 %) sont de Crémone. Environ 15 % des instruments étudiés ont été fabriqués dans des villes maintenant allemandes ou autrichiennes. Ces régions (Italie, Allemagne, Autriche) ont en fait compté les centres de facture instrumentale les plus nombreux et réputés d'Europe.

Les vernis les plus anciens analysés sont ceux de deux instruments réalisés par Andrea Amati, respectivement en 1541 et 1560. Les autres vernis analysés sont d'instruments datés après 1650.

En fait, la plupart des études se concentrent sur les violons italiens faits entre 1650 et 1750, et les publications font souvent référence *au "vieux vernis italien de Stradivarius, Guarnerius et Amati"*, considérant qu'à cette période, un seul type de

²⁰ Par exemple : "un Amati", "un Guarneri", "un crémonais", etc.

vernis a été utilisé. Dans cet état d'esprit, les différences visuelles entre les instruments sont expliquées par des changements mineurs de recettes d'un atelier à l'autre.

1.4.3 Synthèse

Que peut-on déduire de ces analyses publiées, du point de vue de la connaissance des matériaux et des techniques de vernissage d'instruments de musique jusqu'au 18^e siècle ?

Nous avons tenté de dégager quelques tendances au vu des études de vernis de quarante-sept instruments, dont les résultats publiés sont suffisamment documentés et peuvent être considérés comme des références fiables pour des études ultérieures :

- Une huile siccatrice est identifiée dans 13 des 21 analyses de la matière organique. Plus de la moitié des vernis analysés sont donc des vernis à l'huile ("vernis gras").
- Du plomb (Pb) est détecté dans 19 des 37 analyses élémentaires inorganiques effectuées (plus de 50 %). Il est communément admis que des siccateurs à base de plomb (comme la litharge, PbO) peuvent être ajoutés aux vernis à l'huile afin de réduire le temps de séchage de ceux-ci. De tels composés sont cités dans des recettes et traités anciens (Cf. Première partie 2.1.3.5). Toutefois, la présence de plomb n'est pas toujours associée à la présence d'huile (Cf. Tableau 4). Il n'est pas possible de conclure sur l'usage systématique ou non de siccateurs à base de plomb dans les vernis à l'huile, de la quantité très limitée de données expérimentales.

Tableau 4 : Synthèse des résultats "huile et plomb" pour les 11 instruments sur lesquels des analyses organiques et des analyses élémentaires ont été effectuées.

<i>Huile détectée</i>	<i>Plomb détecté</i>	<i>Nombre d'instruments</i>
✓	✓	5
	✓	4
✓		0
		2

Le nombre d'instruments étudié reste très limité au regard de la quantité d'instruments produits, de la multiplicité des "styles", des lieux et des périodes de fabrication. Ces analyses ne permettent donc pas d'appréhender la diversité des matériaux utilisés en Europe jusqu'au 18^e siècle. Seuls les vernis des violons crémonais, très majoritairement représentés dans ces études, peuvent éventuellement être appréhendés, tout en gardant une certaine prudence.

2> Méthodes et méthodologie

Dans la grande majorité des études précédemment publiées, une seule technique d'analyse était appliquée à l'étude des vernis. Aussi la caractérisation de ces vernis reste incomplète, malgré des prélèvements parfois importants. Par ailleurs, l'étude de la fraction organique des vernis a été très peu abordée.

2.1 Proposition d'un schéma analytique pour la caractérisation des vernis d'instruments de musique

2.1.1 Objectifs

La méthodologie d'analyse est développée dans le cadre de l'étude des collections conservées au Musée de la musique. Elle a pour objectifs principaux de satisfaire à :

- une meilleure connaissance des matériaux utilisés pour vernir les instruments de musique (sans se limiter à la seule famille du violon) en Europe, avant 1800 ;
- l'évaluation de l'état de conservation de ces vernis, de leur sensibilité à l'environnement ;
- l'optimisation, *in fine*, des conditions d'exposition, de conservation, de jeu musical, etc. des instruments vernis.

En outre, elle doit aussi privilégier l'utilisation de méthodes non destructives et non invasives, ou réduire autant que possible le nombre et la taille des prélèvements nécessaires. Dans le cadre de cette étude, on appellera technique *in situ*, ou "non invasive", une technique ne nécessitant pas de prélèvement, et pouvant être effectuée directement sur l'objet, et technique "non destructive", une technique qui ne détruit pas la matière analysée. Il faut noter que certaines techniques "non invasives" peuvent être destructives [Bertrand 2007].

2.1.2 Principe

L'ensemble de la documentation accessible de l'histoire matérielle de chaque instrument est d'abord rassemblé. L'instrument est ensuite observé sous divers éclairages pour tenter de déterminer et localiser les témoignages des différents états de vernissage de l'instrument, en particulier la présence potentielle de "vernis original".

Le schéma de principe de la méthodologie séquentielle mise en œuvre est présenté en Figure 14. Des analyses spectrométriques non destructives, non invasives *in situ* sont effectuées. Ces analyses peuvent être renouvelées en diverses parties de l'instrument, et livrent des résultats statistiquement plus représentatifs qu'une analyse ponctuelle.

Sur certains instruments, lorsqu'il a été possible d'effectuer un micro-prélèvement, d'autres techniques analytiques ont été appliquées.

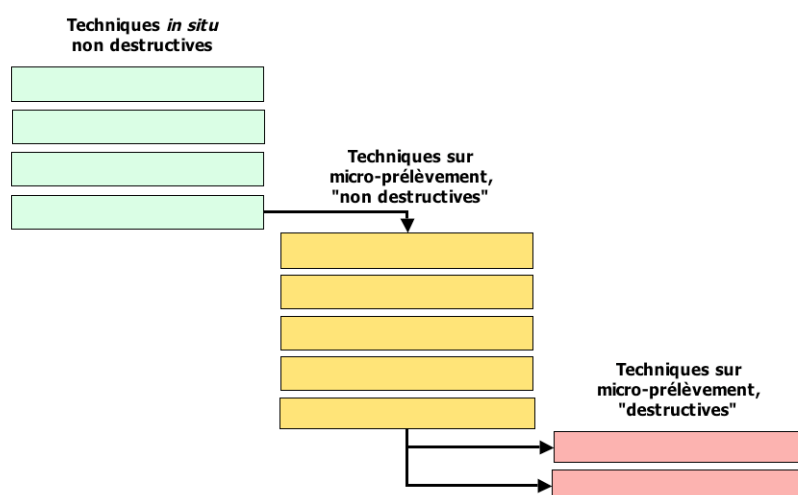


Figure 14 : Schéma de principe de la méthodologie séquentielle mise en oeuvre

L'ensemble des techniques analytiques dont nous disposions n'a pas pu être appliquée à tous les vernis des instruments de notre corpus. En revanche, certaines techniques, éprouvées ou très accessibles, ont été utilisées sur la plupart des instruments. Enfin, d'autres techniques ont été évaluées, souvent pour la première fois pour l'étude d'instruments de musique, et à titre exploratoire, sur quelques instruments.

Nous présentons ici une discussion critique sur les différentes techniques mises en œuvre au cours de ce projet de recherche. En fin de chapitre, nous proposerons une méthodologie optimisée pour l'étude des vernis des instruments de musique.

2.2 Démarches préliminaires

Dans le cas des collections muséales, tous les instruments ont un dossier (le dossier d'œuvre) dans lequel sont rassemblés tous les documents connus (comme par exemple les devis ou factures pour entretien/réparation, les fiches d'intervention,...). Les dossiers d'œuvre, ainsi que les publications relatives à l'instrument (catalogues de collections, etc.) ont été consultés pour y récolter les informations traitant du vernis. De surcroît, pour la collection des instruments à cordes frottées du Musée de la musique, la base de données "Expertises cordes frottées" a été consultée. Celle-ci contient les conclusions organologiques d'une commission mise en place pour expertiser ces instruments entre 2001 et 2003. D'autres informations et avis sont recueillis auprès du conservateur ou du propriétaire de l'instrument, lors de discussions et d'échanges de vue en observant l'instrument.

Cette approche indispensable permet d'établir et de rationaliser un socle de connaissances sur les instruments et l'histoire matérielle de leurs vernis. Elle peut s'avérer décevante : lorsque les informations sont rares, cette collecte ne donne que de maigres résultats.

2.3 Observations et analyses *in situ*

2.3.1 Observation / Photographie sous fluorescence UV

2.3.1.1 Principe et objectifs

L'observation visuelle (en lumière visible), combinée à celle sous lumière UV, permettent déjà de juger, au niveau macroscopique, de certaines caractéristiques du vernis, qu'elles soient :

- optiques : couleur, brillance, transparence, sensation d'épaisseur,
- morphologiques : présence et morphologie de craquelures, état de surface,
- spectrales : Les vernis en surface de l'instrument sont souvent fluorescents : Le rayonnement UV est plus absorbé que le rayonnement visible. La profondeur de pénétration est donc moindre. Seuls les matériaux présents les plus en surface contribuent à la fluorescence UV. Cette interaction dépend de la distribution spectrale de la source UV utilisée.

Ces évaluations sont opérées de manière relative, et sont principalement fonction des contrastes d'apparence entre les différentes zones de l'instrument et de l'expérience des observateurs [Sacconi 1972, Padding 2007].

2.3.1.2 Résultats

Il n'est pas possible de caractériser les matériaux des vernis par leur fluorescence excepté la gomme-laque qui présente une fluorescence orange caractéristique. En revanche, la fluorescence permet de révéler certaines hétérogénéités matérielles de la surface. Ainsi les zones de retouches peuvent présenter une fluorescence moins intense que le vernis plus ancien (zones plus sombres, voire noires). La gomme-laque, appliquée pour une retouche, ou comme produit pour le tamponnage, se distingue par sa teinte orangée.

Sur les bords de zones d'usure, on perçoit généralement le profil stratigraphique du vernis sur au moins quelques millimètres (Cf. Figure 15). Ainsi les fluorescences distinctes des strates peuvent être mises en évidence. Le bois "nu", usé, apparaît généralement comme gris ou noir. Les colles protéiniques sont plutôt blanches. Ces fluorescences sont généralement non spécifiques d'un ingrédient, et de plus, dépendantes des conditions de vieillissement et d'évolution de ces matériaux au cours du temps.

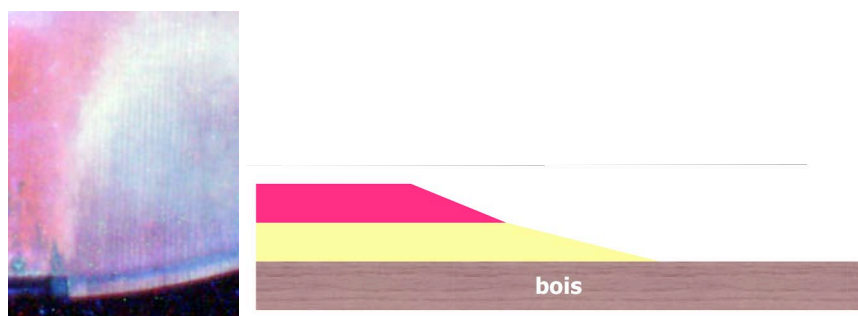


Figure 15 : Détail d'une zone d'usure d'une table de violon (à gauche) et schéma de la stratigraphie (à droite).

2.3.1.3 Modification de l'objet par l'observation

Cette technique est non invasive, non destructive. Aucun dommage n'a été rapporté de l'usage de ces techniques d'observation dans des conditions normales d'utilisation.

2.3.2 Microscopie et épifluorescence *in situ*

2.3.2.1 Principe et objectifs

L'observation microscopique d'un vernis permet de discerner d'éventuelles particules dispersées dans le vernis. Leur observation est une première indication de la présence d'une fraction inorganique dans le vernis. Jusqu'ici, elle n'a été appliquée que sur des prélèvements [Condax 1970, Sacconi 1972, von Bohlen 1996].

2.3.2.2 Conditions expérimentales développées

Afin de pouvoir observer des particules dans le vernis avant d'effectuer un éventuel micro-prélèvement, nous avons transformé un microscope optique en transmission (BH-2, Olympus). La platine porte-lames a été démontée, dégageant ainsi un espace suffisant sous les objectifs pour un instrument de type violon ou alto. Le dispositif de mise au point (lié à la platine porte-lames) étant alors inopérant, un support pour instrument, doté de réglages fins de hauteur, a été conçu. Enfin, un générateur de lumière couplé à une fibre optique constitue la source d'éclairage externe.

Il est ainsi possible d'accéder de manière non destructive et *in situ* à la distribution, à la morphologie, à la couleur, etc. des éventuelles particules dispersées dans le vernis d'un instrument.

Dans un deuxième temps, un microscope dédié à l'observation d'objets volumineux (Zeiss, Axio Scope.A1) a été acquis par le laboratoire du Musée de la musique (Cf. Figure 16). Avec des optiques optimisées, à longue focale, il permet de choisir la géométrie d'illumination (fond clair, fond noir), la polarisation, et d'effectuer des observations en épifluorescence avec deux domaines d'excitation (365 nm et 405-435 nm). Sa configuration permet en outre d'observer de nombreux endroits des instruments.



Figure 16 : Un violon ("Longuet", A. Stradivari, Crémone, vers 1692, E.1375) en cours d'observation sous le microscope Zeiss.

2.3.2.3 Résultats

De nombreuses particules ont pu être mises en évidence par cette technique d'observation *in situ*. Il est ainsi possible d'attribuer l'origine de la coloration des vernis à des pigments, ou à des particules de poussières résultant de l'encrassement du vernis. Les particules ont pu être, par la suite, identifiées (Cf. 2.3.3 en particulier) comme étant des pigments jaunes ou rouges. Cependant, certaines particules peuvent ne pas être visualisées, du fait de leur indice de réfraction proche de celui du liant, et/ou de leur dimension de l'ordre du micromètre.

2.3.2.4 Modification de l'objet par l'observation

Cette technique n'entraîne a priori aucune modification sur l'objet dans des conditions usuelles d'utilisation. Nous avons néanmoins constaté, dans des conditions d'épifluorescence spécifiques²¹, un échauffement local prononcé du vernis, se traduisant par une modification de son état de surface.

2.3.3 Spectrométrie de fluorescence X *in situ*

2.3.3.1 Principe et objectifs

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie (EDXRF) a été appliquée à l'étude des instruments vernis pour obtenir des informations de composition élémentaire de la fraction inorganique de ces vernis (pigments, charges, siccatifs, etc.).

²¹ Microscope Zeiss, lampe HBO 100W, excitation 365 nm, objectif 50x LD, temps d'exposition de l'ordre de la minute.

Cette fraction inorganique a été précédemment étudiée par AES (Michelman, etc.), RBS (Tove), MEB/EDX (Barlow, Nagyvary), TXRF (von Bohlen), μ -PIXE (von Bohlen) sur des prélèvements.

La fluorescence X EDXRF est considérée comme une technique d'analyse élémentaire sans contact et non destructive [Deming Glinsman 2004, Adriaens 2005]. La configuration spatiale des spectromètres actuels permet des analyses *in situ*. Le faisceau de rayons X est émis dans l'air. Il permet de détecter les éléments à partir du silicium ($Z \geq 14$). C'est une technique a priori qualitative. Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses applications ont été développées pour l'étude des objets du patrimoine culturel [Janssens 2004].

2.3.3.2 Conditions expérimentales développées

Les vernis des instruments de musique sont constitués principalement d'une fraction organique. Ils ont une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. La fraction inorganique (pigments, siccatifs) y est a priori présente en faible concentration ou est constituée d'éléments relativement légers difficilement détectables [Barlow 1998, Nagyvary 1988, von Bohlen 2004]. Afin d'obtenir malgré tout des spectres exploitables (augmentation du rapport signal/bruit), nous avons effectué des acquisitions sur des durées de l'ordre de 400 à 600 s.

Nous avons par ailleurs remarqué que, dans notre configuration et avec ce spectromètre, le volume d'interaction pénètre plus profondément que les strates de vernis. Une série de tests nous a permis de montrer que le fer et le magnésium (d'une terre d'ombre) pouvaient être détectés derrière une pièce de bois de plusieurs millimètres d'épaisseur. Cette épaisseur de bois correspond à celle de nombreuses pièces de lutherie : tables d'harmonie, éclisses, fonds, côtes (pour les instruments de la famille du luth). Pour identifier des éléments présents dans le vernis, il est nécessaire de comparer les résultats de plusieurs mesures de zones vernies, et d'autres non vernies. Notons que le bois contient naturellement des éléments inorganiques (comme le calcium, le potassium,...) [Fryxell 1984]. Il sera donc difficile de déterminer s'ils sont présents ou non dans le vernis.

Afin d'améliorer la représentativité de ces analyses ponctuelles, chaque instrument a été analysé en plusieurs zones, jusqu'à une quarantaine pour certains

instruments à l'état de surface très hétérogène. La Figure 17 illustre la dispersion des résultats pouvant être obtenus sur un même instrument.

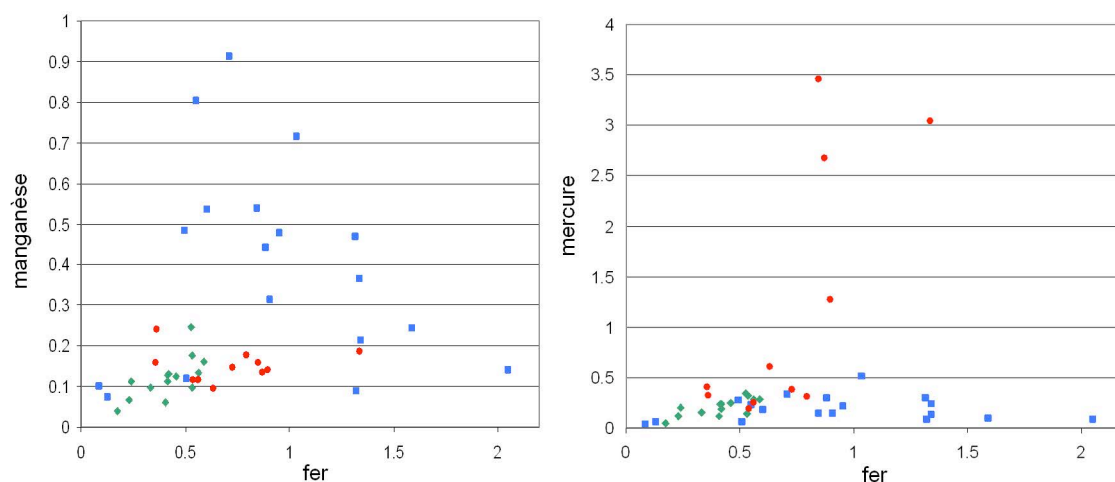


Figure 17 : Représentation des signaux du manganèse (à gauche) et du mercure (à droite) relativement à celui du fer pour les 41 points d'analyses par fluorescence X effectués en différentes localisations de la table (en bleu), du fond (en vert) et de la tête (en rouge) du violon "Provigny" (A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1).

2.3.3.3 Modification de l'objet par l'analyse

Cette technique d'analyse est reconnue comme étant complètement non destructive, non invasive dans les conditions expérimentales utilisées. Dans certains rares cas de flux très intenses de photons X (supérieurs de plusieurs ordres de grandeur), sur des matériaux vitreux, a pu être constaté un assombrissement du matériau (phénomènes de "centres colorés" dans les solides ioniques).

2.3.3.4 Avantages et limitations

<i>Avantages</i>	<i>Limitations</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Bonne représentativité possible (nombreux points d'analyse possibles) • Assez sensible pour les éléments $Z \geq 16$ • Possibilité de cartographies 	<ul style="list-style-type: none"> • profondeur de pénétration • sensibilité faible ou nulle aux éléments inorganiques légers

2.3.4 Spectrofluorimétrie *in situ*

2.3.4.1 Principe et objectifs

La fluorescence des vernis (et des matières filmogènes en général) semble être une propriété intéressante pour les discriminer, à défaut de les identifier (voir par

exemple [de la Rie 1982, Thoury 2007, Nevin 2008]). Il semble que les vernis d'instruments de musique aient des fluorescences relativement variées (Cf. 2.3.1).

Le couplage d'une fibre optique à un spectrofluorimètre permet la mesure *in situ* des propriétés de fluorescence des matériaux du patrimoine culturel, avec une surface d'analyse de quelques millimètres carrés [Clementi 2006, 2008]. Dans le cadre du programme MOLAB, il a été possible d'évaluer l'intérêt de cette technique pour l'étude des vernis d'instruments de musique.

2.3.4.2 Résultats²²

Cette technique permet de caractériser spectralement les propriétés de fluorescence des matériaux des vernis. Il n'est pas possible à ce jour de caractériser certains matériaux filmogènes et vieillis, impliqués dans des mélanges et stratigraphies complexes, mais des protocoles de traitement de données semblent prometteurs pour avancer dans cette voie [Nevin 2008, 2009].

Sur des violons, cette technique a permis de distinguer spectralement les différentes zones, en particulier d'usure (Cf. Figure 18 et Figure 19). Ainsi, le "fond de bois" crémonais, qui est typiquement reconnu par les experts et luthiers sous un éclairage ultraviolet (lampe de Wood, tube lumière noire) pour sa teinte blanc-saumon, présente-t-il un spectre de fluorescence intense, large et centrée autour de 520 nm.

²² En collaboration avec Mathieu Thoury (National Gallery of Art, Washington, DC).

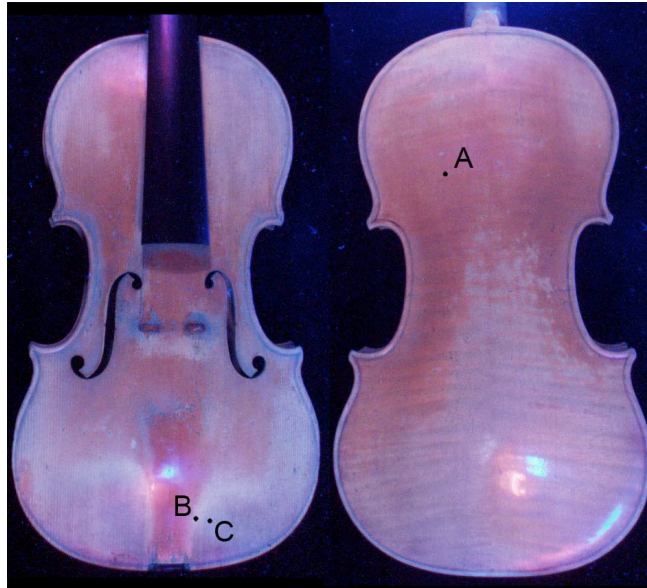


Figure 18 : Photographies UV de la table et du fond du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1). Les points A, B et C sont les points mesurés par spectrofluorimétrie *in situ* et dont les spectres sont présentés en Figure 19.

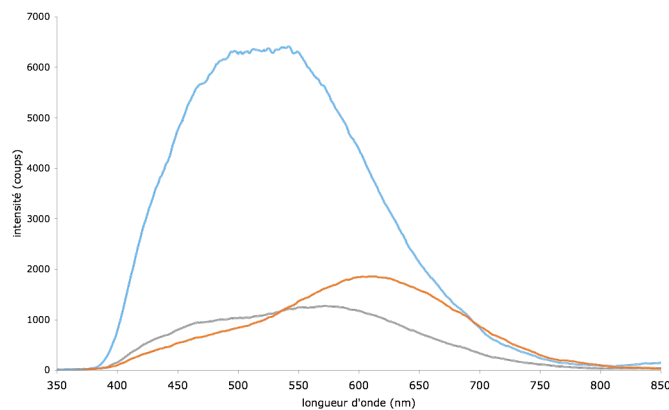


Figure 19 : Spectres d'émission de fluorescence (excitation 366 nm) de 3 zones d'usures différentes du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1): vernis peu usé (point A, courbe orange), vernis usé, fond de bois visible (point B, courbe bleue), vernis très usé, bois seul (point C, courbe grise) (voir Figure 18).

Le "vernis coloré" présente une fluorescence moins intense, et à une longueur d'onde plus élevée, que le "fond de bois". Son spectre de fluorescence présente deux composantes, la plus importante étant centrée autour de 610 nm (Cf. Figure 20). Cette dernière semble indépendante de la longueur d'onde d'excitation, et n'est donc pas un maximum causé uniquement par les conditions expérimentales (Cf. Figure 21).

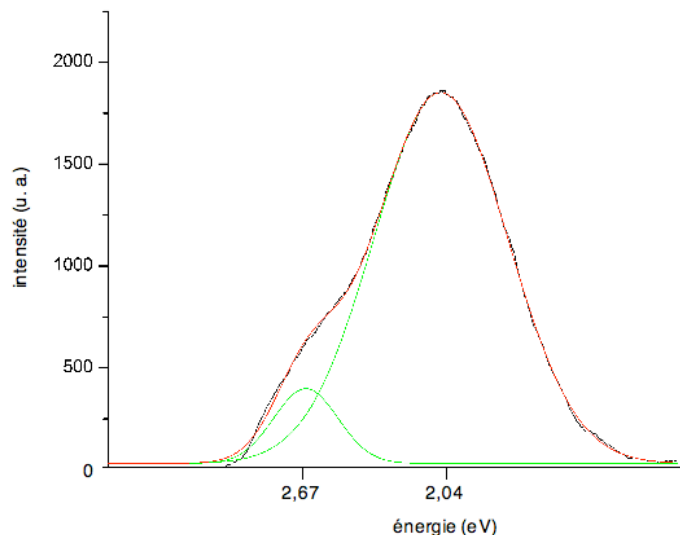


Figure 20 : Déconvolution en énergie avec 2 gaussiennes (en vert) du spectre d'émission de fluorescence du "vernis coloré" (excitation 366 nm). Les 2 maxima d'émission sont respectivement à 463 et 609 nm ($R^2=0,997$).

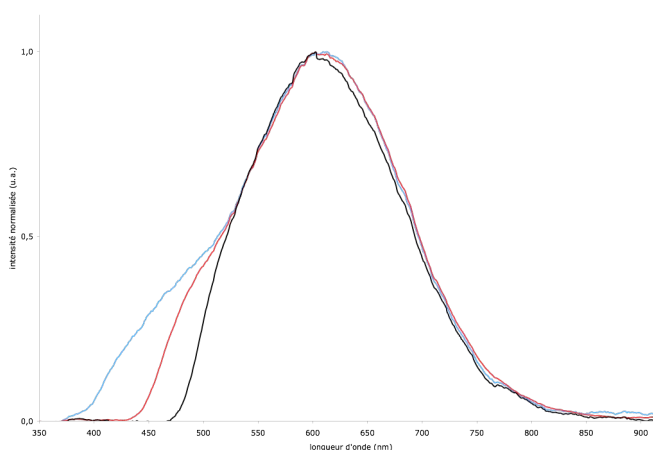


Figure 21 : Spectre d'émission de fluorescence d'une même zone du vernis (coloré) du "Provigny" (violin, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1) à trois longueurs d'onde d'excitation : 366 nm (en bleu) , 420 nm (en rouge), 440 nm (en noir).

Aucun groupement fluorophore des matières filmogènes des vernis ne fluoresce à une longueur d'onde si élevée [Nevin 2008, 2009]. Il est donc probable que cette fluorescence soit celle d'un colorant incorporé dans le "vernis coloré". Il pourrait s'agir de pigments laqués à base d'antraquinones, qui ont un maximum d'émission entre 600 et 650 nm [Clementi 2008].

2.3.4.3 Modification de l'objet par l'analyse

Cette technique d'analyse est non destructive et non invasive. Aucune altération n'a été rapporté dans la littérature.

2.3.4.4 Avantages/limitations

<i>Avantages</i>	<i>Limitations</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Bonne représentativité possible (nombreux points d'analyse possibles) • <i>In situ</i>, non destructive, sans contact • Développements possibles 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de caractérisation possible (à l'heure actuelle) • Contribution possible des strates sous-jacentes • Intrinsèquement, des matériaux différents peuvent avoir des fluorescences identiques.

2.4 Stratégie et protocole de prélèvement²³

Le prélèvement d'un vernis sur un instrument de musique est très différent de celui réalisé sur une peinture de chevalet. Sur un instrument, on doit prélever aussi le bois du support. En effet, il n'existe pas de couche de préparation, épaisse et homogène, comme dans la plupart des peintures de chevalet. Le geste et le choix des outils pour prélever doivent donc tenir compte de la texture du bois, de sa structure fibreuse, anisotrope et élastique qui contrastent avec l'isotropie et une relative rigidité du vernis. Les différentes strates de vernis risquent en effet de se séparer, ou de se fragmenter.

Un vernis d'instrument de musique est destiné à conférer du brillant, une surface transparente et d'aspect homogène. L'intervention de prélèvement d'un tel matériau est beaucoup plus perceptible visuellement que dans des zones d'un tableau, où les contrastes de couleurs entre deux touches picturales, les opacités, rendent moins visibles un prélèvement de même dimension.

Dans le cas où un micro-prélèvement a été autorisé et décidé, une réflexion collégiale a été menée pour chacun de ces instruments spécifiquement pour choisir l'endroit où effectuer le prélèvement, sa nature (stratigraphique ou non), ses dimensions et la technique de prélèvement. Ces caractères dépendent de la nature des informations qu'on souhaite obtenir par l'analyse du prélèvement.

²³ En collaboration avec Stéphane Vaiedelich (Musée de la musique, Paris) et Balthazar Soulier (Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart).

2.5 Observations et analyses non destructives ou semi destructives pour le prélèvement

2.5.1 Microscopie optique et en épifluorescence

2.5.1.1 Principe et objectifs

L'observation d'un micro-prélèvement au microscope offre plus de possibilités que la microscopie *in situ*. Même sans préparation du prélèvement, l'observation suivant différents angles (en particulier l'observation stratigraphique) est bien plus aisée. De surcroît, il est possible de comparer les images obtenues avec celles du même prélèvement observé en microscopie électronique.

2.5.1.2 Préparation de l'échantillon

La manipulation d'un micro-prélèvement est particulièrement difficile, du fait de sa forme irrégulière, en particulier quand il s'agit de l'observer au microscope, sous une orientation spécifique. Des porte-échantillons pour la microtomie, disposant d'un système de mors à serrage réglable, ont été utilisés pour maintenir le prélèvement (Cf. Figure 22).

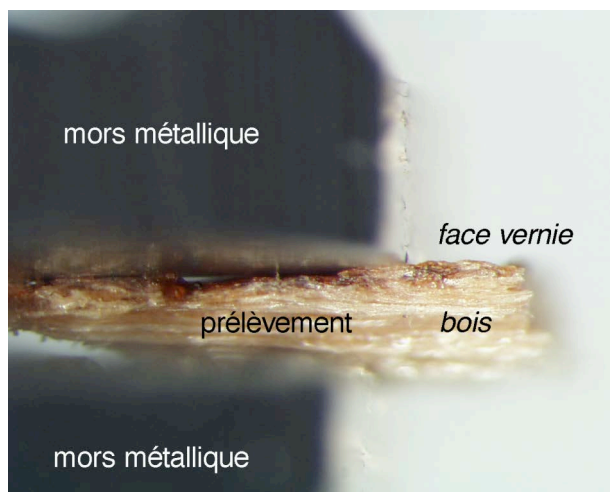


Figure 22 : Prélèvement maintenu par un système de mors pour observation directe de la stratigraphie en microscopie optique.

Certains prélèvements ont été enrobés dans une résine synthétique, puis tronçonnés et polis pour réaliser une coupe stratigraphique. La manipulation est alors plus aisée. En revanche, la fluorescence de la résine d'enrobage peut perturber les observations de l'échantillon.

2.5.1.3 Résultats

Les observations microscopiques permettent de visualiser la stratigraphie du vernis, les caractères morphologiques du bois sous-jacent et des différentes strates, et la présence éventuelle de particules.

2.5.1.4 Modification de l'échantillon par l'observation

Cf. 2.3.2.4.

2.5.2 Micro-spectrométrie IRTF

2.5.2.1 Principe et objectifs

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui peut fournir des informations sur la nature des composés organiques et inorganiques, en mesurant les énergies des modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau analysé. Cette technique, appliquée dans la gamme du moyen infrarouge, est classiquement utilisée dans les laboratoires de conservation pour identifier des matériaux (voir par exemple [Derrick 1999]). Quelques études de vernis d'instruments ont aussi été rapportées [Korte 1993, Staat 1996, 2000]. La micro-spectrométrie IRTF consiste à focaliser la lumière et à analyser une surface réduite d'un échantillon. Ainsi, cette technique a été appliquée à l'étude de vernis de mobilier anciens [Derrick 1992], ou, couplée à une source synchrotron de lumière, à des stratigraphies de peintures [Bartoll 2008].

Par l'application de cette technique à un corpus de vernis d'instruments anciens, deux objectifs sont visés :

- Evaluer les possibilités de discrimination de matériaux organiques, en particulier parmi les films résineux et huile/résine anciens.
- Evaluer les possibilités de l'utilisation de microfaisceaux pour déterminer la composition chimique de chaque strate dans des échantillons stratigraphiques.

2.5.2.2 Conditions expérimentales utilisées ou développées

De multiples conditions expérimentales de micro-spectrométrie IRTF ont été appliquées et sont ici succinctement présentées par leurs caractères principaux.

* Mode d'analyses

Les analyses cartographiques permettent, par l'étude de la distribution de bandes d'absorption spécifiques, de mieux appréhender la composition chimique d'une zone déterminée. Après avoir défini une zone d'analyse, une taille de faisceau et le pas, la mesure consiste à acquérir un spectre pour chaque point. Ensuite, on sélectionne une bande d'absorption caractéristique dont l'intensité en chaque point mesuré est représentée en fausses couleurs²⁴.

Des spectres ponctuels sont acquis avec des conditions expérimentales optimisées pour chaque zone ou prélèvement analysé, afin qu'ils soient de la meilleure qualité possible, et de permettre la caractérisation spectrale des matériaux.

* Source IR

Une source conventionnelle (*glow bar*) a été utilisée pour des échantillons homogènes, qui autorisent une zone d'analyse d'au moins $900 \mu\text{m}^2$ ($30 \times 30 \mu\text{m}$) environ. Pour les analyses spatialement plus fines, en particulier pour les cartographies de coupes stratigraphiques, une source synchrotron a été utilisée. La brillance d'une telle source autorise des zones d'analyse aux limites de la diffraction du rayonnement infrarouge dans la gamme spectrale considérée, soit d'environ 40 à $100 \mu\text{m}^2$ ($6 \times 6 \mu\text{m}$ à $10 \times 10 \mu\text{m}$).

* Géométrie

Des géométries différentes ont été testées.

La géométrie en transmission, sur lames transparentes (ZnSe) ou en cellule diamant, a été appliquée. Relativement proche, la transflexion (ou double-transmission) a été utilisée pour des coupes stratigraphiques déposées sur lames minces. Les tests en réflexion se sont révélés non satisfaisant du fait de la difficulté à obtenir un état de surface des échantillons suffisamment lisse pour obtenir le meilleur rendement en réflexion spéculaire.

²⁴ Les potentialités de l'imagerie IRTF-ATR sont actuellement testées dans le cadre du post-doctorat de Laurianne Robinet au synchrotron SOLEIL (IPANEMA), co-encadré par la National Gallery de Londres et le Musée de la musique.

2.5.2.3 Préparation de l'échantillon

* Echantillon massif, non préparé

Les micro-échantillons homogènes, non-stratigraphiques (fragments d'une seule strate de vernis) ont pu être analysés individuellement par micro-spectrométrie IRTF en transmission. Des mesures en réflexion ont été tentées, sans résultats satisfaisants, car l'état de surface trop rugueux ne permet pas un signal de qualité suffisante.

* Enrobage et polissage

Les matériaux d'enrobage utilisés classiquement pour obtenir des coupes transverses polies sont des polymères organiques qui présentent les inconvénients suivants :

- Les spectres de ces matériaux sont suffisamment proches de ceux des mélanges huile/résine ou des résines étudiés, en particulier au niveau de la bande carbonyle, pour dégrader fortement le contraste spectral entre le vernis et l'enrobage.
- Lors du polissage, une partie du polymère d'enrobage s'étale sur la surface de la coupe transverse, la contamine et perturbe le spectre de l'échantillon. En outre, les spectres du vernis et de l'enrobage étant difficilement différenciables, il est peu aisé de localiser l'interface vernis/résine dans une coupe transverse d'un échantillon enrobé.

Par conséquent, les mesures en réflexion n'ont pas abouti à des spectres exploitables.

* Microtomie

Pour obtenir des coupes transverses analysables par microspectrométrie IRTF, des essais de microtomie sur des échantillons enrobés ont été effectués²⁵. L'intégrité des coupes transverses obtenues peut être conservée.

Un protocole spécifique de microtomie d'échantillon non enrobé a été développé²⁶. Il consiste en l'utilisation et l'adaptation de porte-échantillons équipés de mors et modifiés pour cet usage (Cf. 2.5.1.2), l'imprégnation de l'échantillon avec de l'isopropanol, afin de limiter la décohésion des strates lors de la coupe, et l'application de vitesses de coupe assez élevées.

²⁵ En collaboration avec Marine Cotte (ESRF, Grenoble).

²⁶ En collaboration avec Danièle Jaillard (CCME, Paris XI, Orsay), Marie-Angélique Languille (SOLEIL) et Balthazar Soulier.

Il reste toutefois difficile d'obtenir systématiquement des coupes de bonne qualité. Tous les échantillons ne se prêtent pas à cette préparation. Quoiqu'il en soit, la structure du bois est peu déformée, et la cohésion des strates relativement préservée.

Ce protocole de préparation permet avant tout de s'affranchir totalement de tout matériau pouvant interférer dans les résultats analytiques. Par ailleurs, la coupe mince obtenue est directement déposée sur une lame de microscopie semi réfléchissante, c'est-à-dire dans une configuration idéale pour une analyse en transmission/réflexion.

2.5.2.4 Résultats²⁷

D'un point de vue spectroscopique, nous avons été en mesure d'identifier dans des vernis anciens différents minéraux (carbonate de calcium, sulfates de calcium hydratés, kaolinite,...), ainsi que d'identifier et de distinguer trois types généraux de matières organiques :

- Les matières ligneuses (bois) comme substrat des vernis, par les nombreuses bandes de la cellulose et de l'hémicellulose, en particulier dans la région $1500-900\text{ cm}^{-1}$ (entre autres [Garside 2003]).
- Les matières protéiques (colles animales, etc.), principalement par les bandes amide-I et amide-II centrées respectivement autour de 1650 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} et un massif d'élongation -OH centré à 3300 cm^{-1} .
- Les matières huileuses et/ou résineuses : les bandes d'absorption principales sont le large massif d'élongation -OH entre 3500 et 3200 cm^{-1} , les élongations des -CH₃ et -CH₂ (une bande autour de 2958 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation asymétrique du groupement -CH₃ des longues chaînes aliphatiques des acides gras), la bande d'élongation du groupement carbonyle C=O dont le maximum peut être situé entre 1730 et 1695 cm^{-1} , suivant les conditions de séchage des huiles et les quantité, nature et vieillissement des résines.

²⁷ Les premières mesures en SR-IRTF ont été effectuées avec Marine Cotte sur la ligne ID 21 de l'ESRF. Ensuite, deux campagnes d'expériences ont été effectuées sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL, avec Loïc Bertrand, Laurianne Robinet, Christophe Sandt et Paul Dumas (SOLEIL), Anne-Solenn Le Hô (LC2RMF, Paris), Céline Paris et Ludovic Bellot-Gurlet (LADIR, Thiais) et Alex von Bohlen (ISAS, Dortmund).

Sur des coupes minces, avec une source synchrotron des spectres ponctuels ont pu être obtenus, ainsi que des cartographies de la stratigraphie de vernis, avec une taille de faisceau compatible avec l'épaisseur des couches observées.

En particulier, on a pu mettre en évidence sur certains instruments une première couche de nature protéique appliquée par le bois, suivie d'une couche à base d'huile et/ou de résine (Cf. Figure 23).

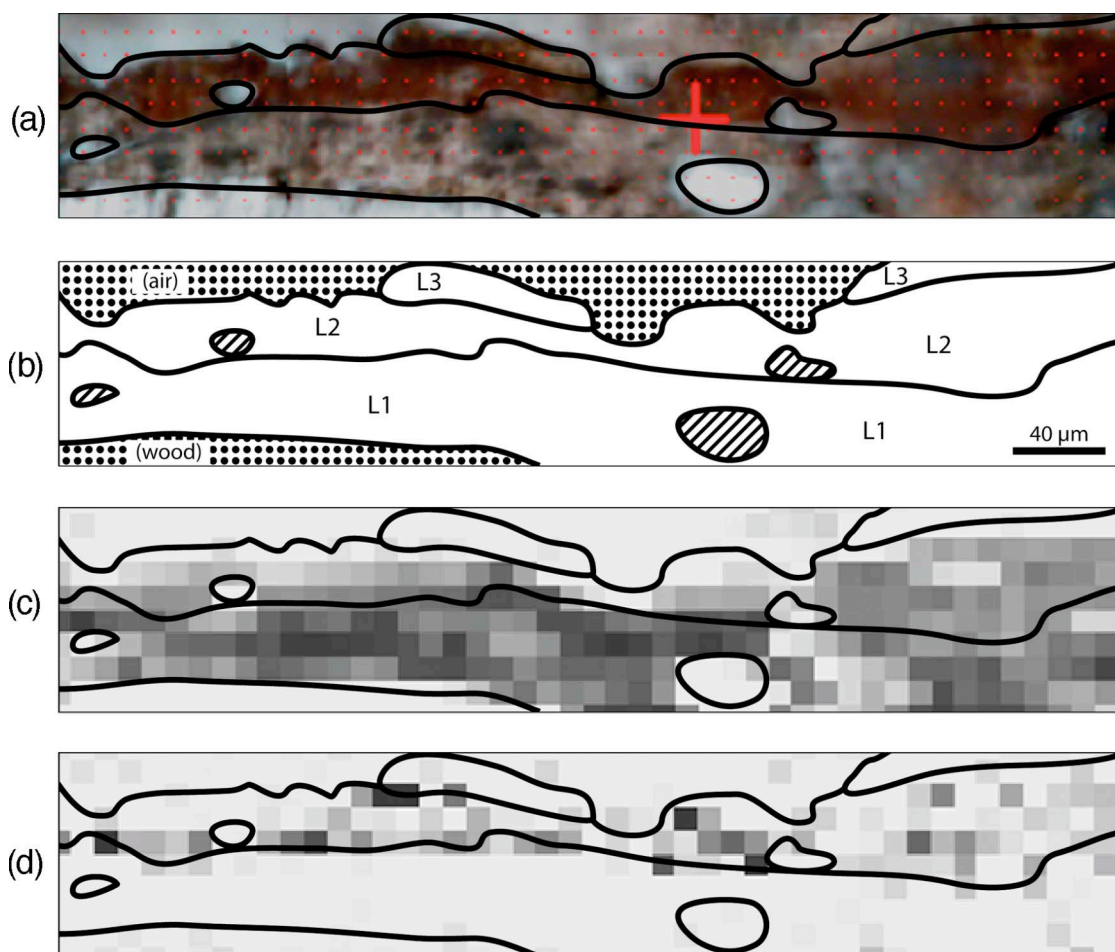


Figure 23 : Cartographie SR-IRTF d'une coupe mince d'un vernis (théorbe, Magno Dieffopruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321). Vue microscopique (a), représentation schématique de la stratigraphie (b), cartographies de la bande amide-I (1730-1599 cm⁻¹) (c), et de la bande d'élongation -OH (3715-3679 cm⁻¹) (d), respectivement caractéristiques de matériaux protéiques et d'un alumino-silicate de type kaolinite.

Cependant, la caractérisation fine des matériaux organiques des vernis par IRTF reste encore problématique, au-delà des familles de matériaux : gommes, résines, huiles, cires. Même si des propositions de caractérisation des résines existent depuis une vingtaine d'années [Derrick 1999], elles restent difficilement applicables lors de l'analyse de vernis anciens. En effet, deux problèmes majeurs existent :

- Les résines terpéniques possèdent toutes le même type de fonctions chimiques, et donc des spectres relativement proches. Le vieillissement de tels matériaux, leurs réticulations et dégradations tendent à gommer les minces différences spectrales notables sur des résines "fraîches", même si peu de matériaux ont été étudiés jusqu'à maintenant [Scalarone 2002, 2003]. De même, le vieillissement des huiles siccatives tend à modifier le spectre infrarouge, en particulier à déplacer et élargir la bande d'élongation carbonyle [Meilunas 1990, Mallécol 2001] ;
- L'étude des mélanges d'huiles et de résines est particulièrement complexe, du fait de la similitude de leurs caractéristiques spectrales [Rivenc 2008].

Nous avons mis en œuvre une méthodologie d'analyse sur des échantillons modèles de films de différents vernis pour évaluer les potentialités de la combinaison des spectrométries IRTF et Raman²⁸. Cette étude pourra être poursuivie dans les années à venir pour évaluer l'influence du vieillissement sur ces caractéristiques spectrales.

2.5.2.5 Modification de l'échantillon par l'analyse

Le rayonnement infrarouge, faiblement énergétique, est *a priori* non destructif pour l'échantillon analysé. Aucune modification n'a été constatée. Cependant, une préparation d'échantillon exigeante est nécessaire pour obtenir des résultats optimaux.

2.5.3 Micro-spectrométrie Raman²⁹

2.5.3.1 Principe et objectifs

La spectrométrie Raman est également une technique de spectrométrie vibrationnelle. Elle mesure la diffusion inélastique de la lumière.

²⁸ L'analyse de matériaux de référence organiques par spectrométries IRTF et Raman a été effectuée en collaboration avec Ludovic Bellot-Gurlet (LADIR, Thiais) et Anne-Solenn Le Hô (LC2RMF, Paris) dans le cadre du stage de Master I (UPMC Paris VI, 2008) de Céline Daher.

²⁹ En collaboration avec Céline Paris et Ludovic Bellot-Gurlet (LADIR, Thiais).

Dans le cadre de cette recherche, un faisceau laser est focalisé sur quelques micromètres cubes du prélèvement, de manière confocale. Cette analyse permet donc d'analyser, par exemple, un grain individualisé de pigment de quelques micromètres de diamètre.

La diffusion Raman est bien moins intense que la fluorescence. Pour des matériaux pas ou peu fluorescents dans le visible, des lasers bleu ou vert peuvent être utilisés. Elle est classiquement utilisée dans ces conditions pour l'étude des matériaux inorganiques du patrimoine (pigments, oxydes métalliques, etc.) [Vandenabeele 2007].

Les matières filmogènes (résines, huiles, colles) développent avec le temps des fluorescences intenses sous excitation UV ou visible. Pour diminuer l'importance de ce phénomène qui masque la diffusion Raman, un laser infrarouge a été utilisé pour explorer les possibilités de discrimination des matériaux par FT-Raman [Burgio 2001].

2.5.3.2 Préparation de l'échantillon

Aucune préparation spécifique de l'échantillon n'est nécessaire. La géométrie de l'analyse et l'encombrement de l'instrumentation nous permettent d'envisager de futures investigations *in situ*.

2.5.3.3 Résultats

* Identification de pigments

Lorsque des pigments ont été repérés par microscopie optique sur des micro-prélèvements, ceux-ci ont été analysés par micro-spectrométrie Raman avec excitation dans le bleu (458 nm) ou le vert (514 nm).

Ainsi, certains pigments rouges ont été identifiés comme des oxydes de fer. Leurs spectres Raman indiquent des bandes caractéristiques de l'hématite Fe_2O_3 et de la magnétite Fe_3O_4 , comme les montre la Figure 24.

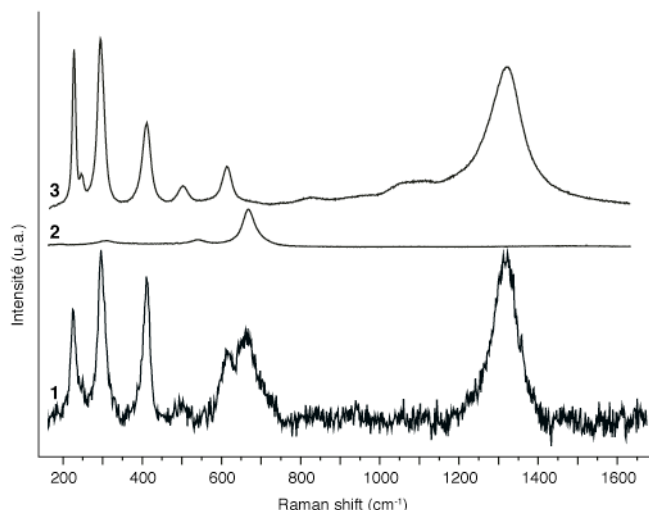


Figure 24 : Spectres de micro-spectrométrie Raman (1) d'un grain rouge dans le vernis du "Davidoff" (violon, A. Stradivari, Crémone 1708, E.1111) et de poudres de référence (2) de magnétite et (3) d'hématite (excitation 514 nm, correction de ligne de base pour (1)).

Dans d'autres vernis, des particules rouges et peu opaques présentent des spectres Raman caractéristiques d'antraquinones, indiquant que ces particules sont probablement des pigments laqués (Cf. Figure 25).

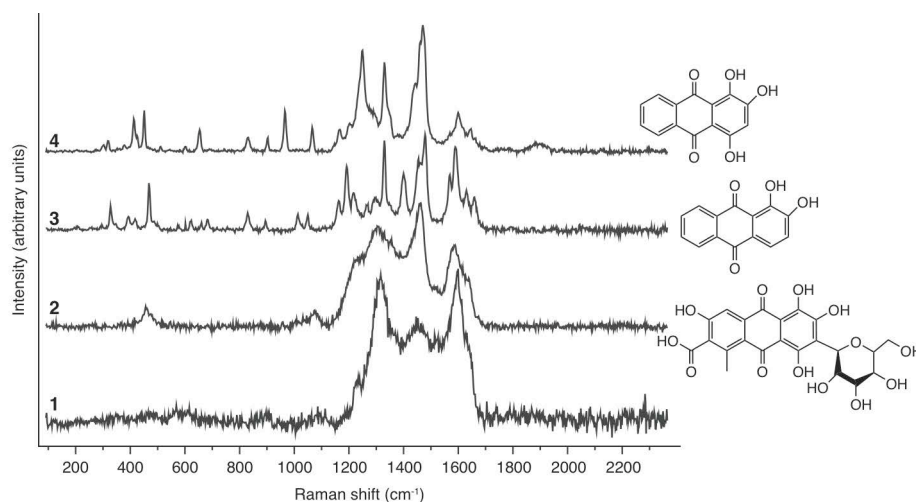


Figure 25 : Spectres de micro-spectrométrie Raman (1) d'un grain rouge dans le vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730) et de composés de référence (2) d'acide carminique, (3) d'alizarine et (4) de purpurine (excitation 458 nm, correction de ligne de base).

* Caractérisation des liants organiques

Des résines naturelles –potentiellement utilisées dans les vernis de lutherie– et des films modèles de vernis correspondants ont été étudiés par spectrométrie Raman [Daher 2009]. Il est montré (Cf. Figure 26) la possibilité de discriminer les différents matériaux étudiés par la spectrométrie FT-Raman, en la combinant pour confirmation avec la spectrométrie IRTF.

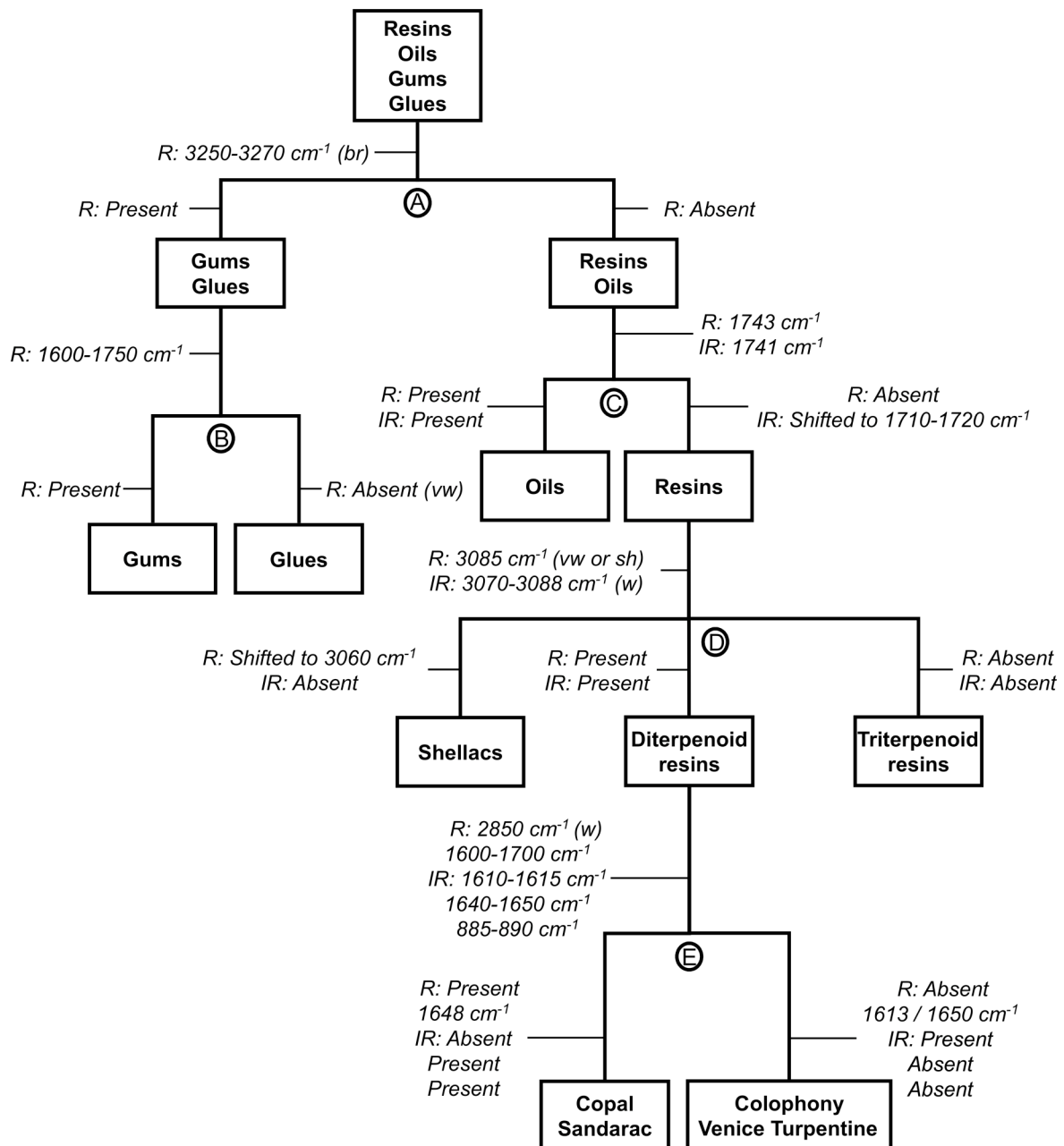


Figure 26 : Organigramme conduisant à la discrimination des matériaux étudiés. En italique, critères de sélection (bandes présentes ou absentes de spectres). R : Raman, IR : Infrarouge, br : large, w : faible, vw : très faible and sh : épaulement.

Ces résultats prometteurs, sur des échantillons modèles et vieux de quelques années, doivent dans le futur se poursuivre à l'étude de matériaux anciens. En effet, les modifications des résines au cours du temps pourraient conduire à des spectres moins spécifiques.

2.5.3.4 Modification de l'échantillon par l'analyse

De manière générale, l'énergie apportée par le faisceau laser de manière focalisée sur une zone de quelques μm^2 peut présenter des risques de modifications photo-, voire thermochimiques de l'échantillon. Les protocoles développés au LADIR privilégient des puissances minimales (dans le visible, de l'ordre de 30 μW à l'échantillon) pour lesquelles aucune modification du matériau étudié n'a été constatée.

2.5.4 Diffraction des rayons X

2.5.4.1 Principe et objectifs

La diffraction des rayons X permet l'étude des phases cristallisées. Dans le domaine de la conservation du patrimoine culturel, elle est principalement utilisée pour identifier des phases cristallines (pigments ou charges minérales, phases de corrosion, etc.), et, plus rarement, pour des affinements de structures cristallines [Corbeil 2004]. La micro-diffraction X permet d'étudier finement, en particulier des échantillons stratigraphiques de peinture [Cotte 2008]. Nous avons donc testé l'applicabilité de cette technique avec une source synchrotron (SR-DRX) sur un prélèvement (d'une retouche de vernis) contenant de nombreuses particules minérales³⁰.

2.5.4.2 Préparation de l'échantillon

Dans le cas des techniques de micro-diffraction, une préparation de l'échantillon est souvent nécessaire, suivant la géométrie du dispositif expérimental. Dans le cas de notre expérience, la taille de faisceau (300 x 100 μm) ne permettait pas d'effectuer des acquisitions sur des strates individualisées. L'échantillon a donc été simplement déposé dans un capillaire de quartz et placé dans le faisceau. Une acquisition globale a été effectuée.

³⁰ En collaboration avec Eric Dooryhee et Jean-Ls Hodeau, ligne CRG/BM2 (ESRF, Grenoble).

2.5.4.3 Résultats

Cette analyse globale d'un échantillon a permis d'identifier quatre phases cristallines (Cf. Figure 27). En particulier, deux états d'hydratation différents de sulfate de calcium ont été distingués.

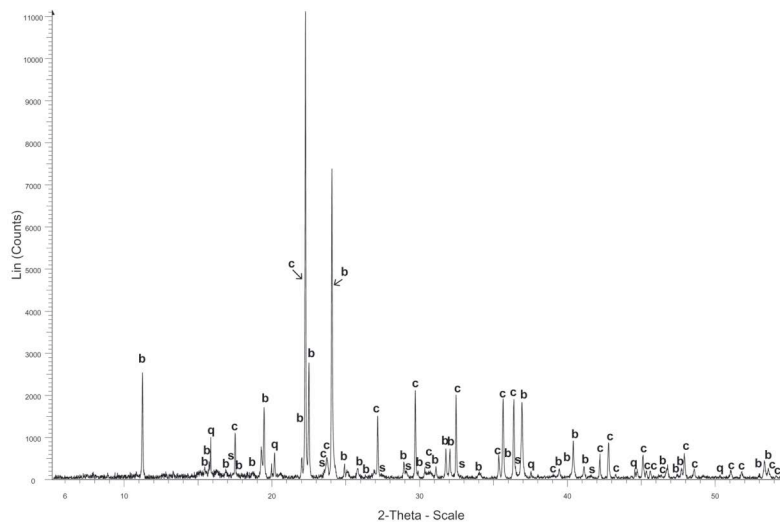


Figure 27 : Diagrammes de diffraction SR-DRX d'un échantillon d'une retouche de vernis (théorbe, Magno Dieffopruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321). 'b' indique la bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-041-0224), 'c' la calcite CaCO_3 (JCPDS 01-083-1762), 's' l'anhydrite CaSO_4 (JCPDS 00-037-1496), et 'q' le quartz SiO_2 (JCPDS 01-078-2315).

2.5.4.4 Modification de l'échantillon par l'analyse

Aucune modification n'a été constatée.

2.5.5 Microscopie électronique à balayage / EDX³¹

2.5.5.1 Principe et objectifs

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui permet d'accéder d'une part à la topographie d'un échantillon (imagerie des électrons secondaires) et, d'autre part, au contraste chimique de celui-ci (imagerie des électrons rétrodiffusés). Un détecteur de rayons X couplé permet en outre d'effectuer des analyses chimiques élémentaires (points, lignes, cartes). Cette technique permet donc d'étudier, au niveau microscopique, la morphologie des vernis et leur composition chimique élémentaire. Technique de routine pour l'étude des matériaux du patrimoine, elle a en particulier permis d'étudier les substrats des pigments laqués [Kirby 2005]. Elle a été

³¹ En collaboration avec Michael Palmer (National Gallery of Art, Washington, DC) et Alex von Bohlen, (ISAS, Dortmund).

utilisée sur des échantillons de vernis d'instruments de musique pour analyser des particules minérales [Nagyvary 1988a] individualisées ou des échantillons stratigraphiques [Barlow 1988a,b, 1989a,b]. La morphologie des bois de lutherie a aussi été étudiée par les mêmes équipes [Nagyvary 1988b, Barlow 1988c, 1990, 2008].

2.5.5.2 Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon dépend de l'aspect des résultats que l'on veut privilégier. L'obtention d'images topographiques en électrons secondaires, en particulier à fort grossissement, nécessitera souvent la métallisation (généralement à l'or ou au carbone) de ces échantillons de vernis a priori très peu conducteurs des électrons.

L'imagerie en contraste chimique et l'analyse EDX est en revanche de meilleure qualité si l'échantillon n'est pas métallisé. Il est possible de travailler en vide partiel, sur certains types de MEB.

Les coupes minces stratigraphiques, préparées sur lame microscopique métallisée pour la spectrométrie IRTF (Cf. 2.5.2.3) se sont révélées particulièrement adaptées pour l'analyse élémentaire.

Enfin, nous avons pu étudier ces différents aspects, pour certains échantillons, sur un microscope à effet de champ (FEG-MEB/EDX), qui offre une qualité d'images incomparable.

2.5.5.3 Résultats

* Imagerie d'électrons secondaires : topographie

Nous avons pu accéder à la mesure d'épaisseur de couches, et à l'état de surface à l'échelle micrométrique, du vernis, comme le montre la Figure 28.

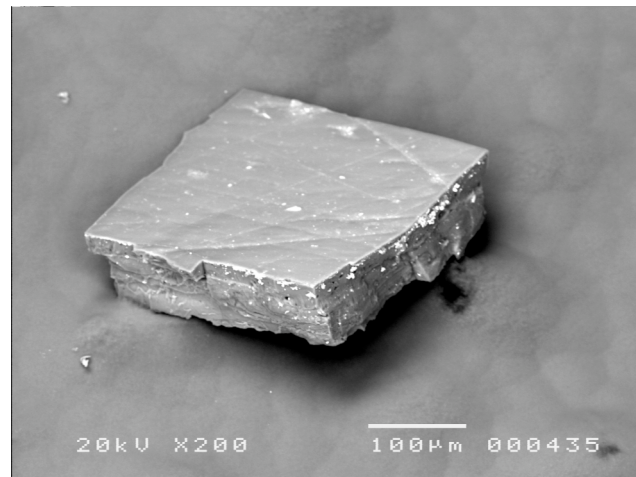


Figure 28 : Fragment (écaïlle) du vernis d'une *viola pomposa* (Allemagne, 18^e s., E.980.2.495). L'état de surface présente des micro-rayures, probablement d'usure. L'épaisseur du fragment peut être estimée à 50-60 µm.

Par ailleurs, sur des échantillons fracturés ou coupés, on peut observer finement la morphologie des interfaces entre le bois et le vernis, ainsi que celle de la structure du bois (Cf. Figure 29).

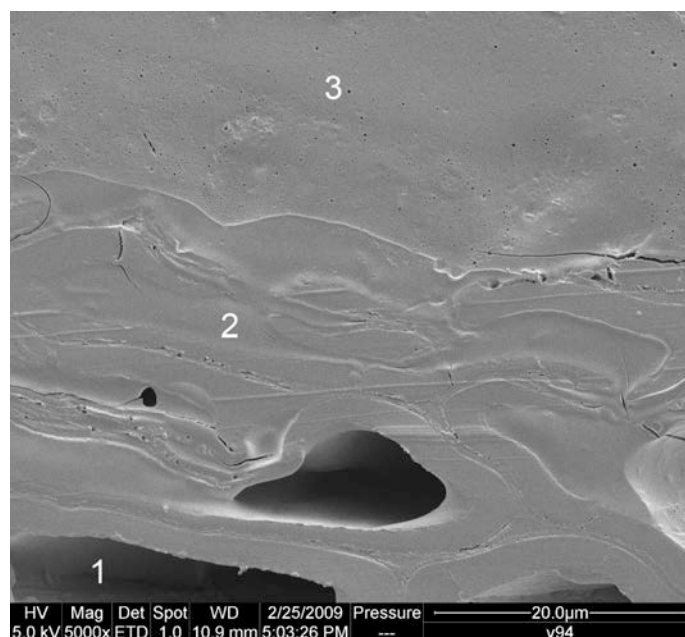


Figure 29 : Coupe stratigraphique du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1) mettant en évidence (1) des cellules de bois vides, (2) des cellules de bois remplies de matériau de vernissage, (3) une strate supérieure du vernis.

* Imagerie EDX : cartographies élémentaires

Il nous a été possible de caractériser des particules minérales, dans une retouche de vernis. Ainsi des particules riches en calcium et en soufre sont probablement du sulfate de calcium (Cf. Figure 30). De telles hypothèses peuvent ensuite être confirmées par SR-DRX ou SR-IRTF.

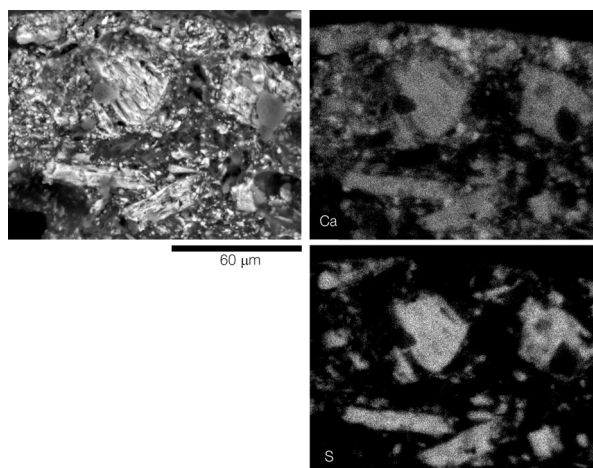


Figure 30 : Cartes EDX des éléments calcium (en haut à droite) et soufre (en bas à droite) sur une zone de la sous-couche minérale du vernis d'un théorbe de Magno Dieffopruchar (fin 16^e s., Venise, E.980.2.321), représentée en électrons rétro-diffusés en haut à gauche.

Les pigments laqués, présents en concentration assez faible dans certains vernis, ont pu être mis en évidence par la combinaison de la micro-spectrométrie Raman et d'analyse EDX sur les quelques particules repérées par microscopie optique dans des coupes minces. Les particules apparaissent comme translucides dans le liant de ces vernis. Alors que l'analyse Raman identifiait des molécules de type anthraquinone à l'endroit de particules rouges translucides (Cf. 2.5.3.3), l'analyse EDX révélait la nature du substrat minéral (Cf. Figure 31).

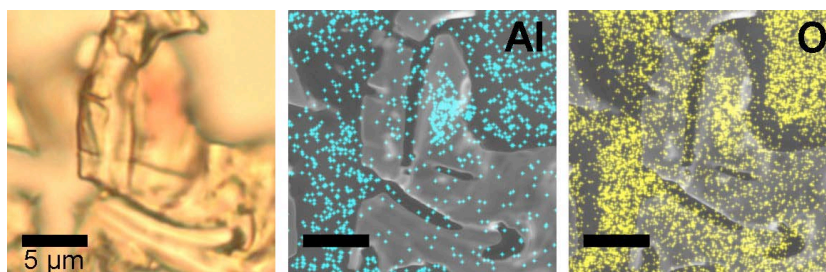


Figure 31 : Une particule de pigment laqué dans une coupe mince du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1) photographiée en microscopie optique (à gauche), et cartes EDX de l'aluminium (au milieu) et de l'oxygène (à droite), mettant en évidence le substrat inorganique de ce pigment laqué.

Une analyse élémentaire de la matière organique est aussi possible pour des échantillons non métallisés analysés par un FEG-MEB/EDX. En effet, les matériaux à base de protéines, à la différence des autres substances naturelles, contiennent de l'azote. Un fort signal d'azote, indique la présence d'un tel matériau, comme l'illustre la Figure 32. C'est ainsi que nous avons pu confirmer la nature protéique de certaines strates de vernis³².

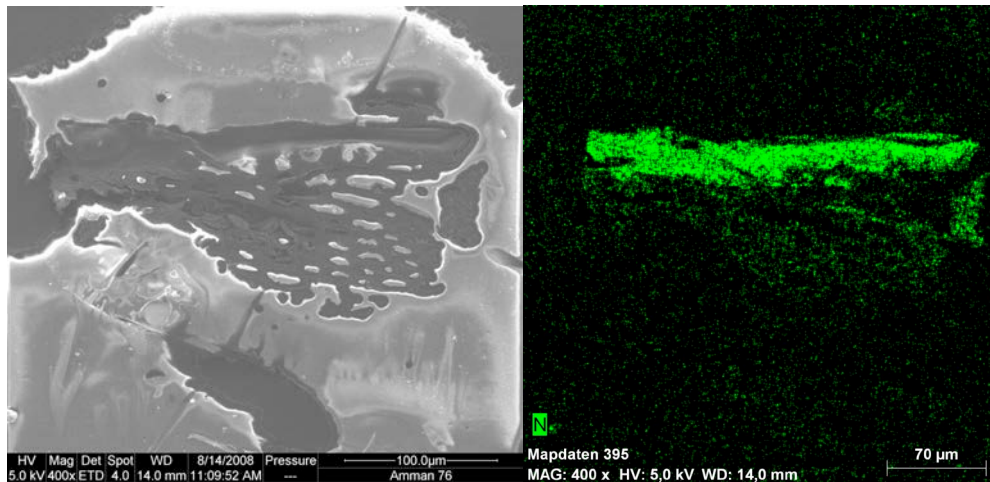


Figure 32 : Coupe mince stratigraphique d'un prélèvement enrobé d'un vernis : Imagerie d'électrons rétrodiffusés (à gauche), carte EDX des raies K de l'azote (à droite).

2.5.5.4 Modification de l'échantillon par l'observation et l'analyse

Nous avons vu que les observations et analyses MEB/EDX induisaient des modifications des échantillons. En particulier, nous avons constaté que le bombardement d'électrons provoquait une diminution de la fluorescence des constituants du vernis pouvant aller jusqu'à l'extinction, en cas d'exposition prolongée, comme par exemple dans le cas d'acquisitions de cartes EDX (Cf. Figure 33).

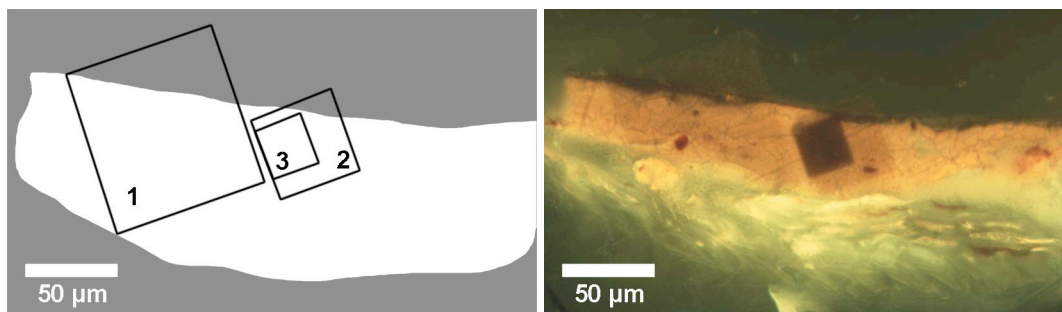


Figure 33 : Localisation des trois zones d'analyses MEB/EDX (à gauche) et vue stratigraphique de l'échantillon sous illumination 450-490 nm, après examen MEB/EDX (tête de *viola d'amore*, A. Stradivari, Crémone, vers 1720, E.484).

³² Ces analyses viennent confirmer les résultats de micro-spectrométrie IRTF.

A cela s'ajoutent, pour les coupes minces de 1 μm déposées sur lames microscopiques métallisées, la destruction localisée du vernis dans les zones d'analyse (Cf. Figure 34).

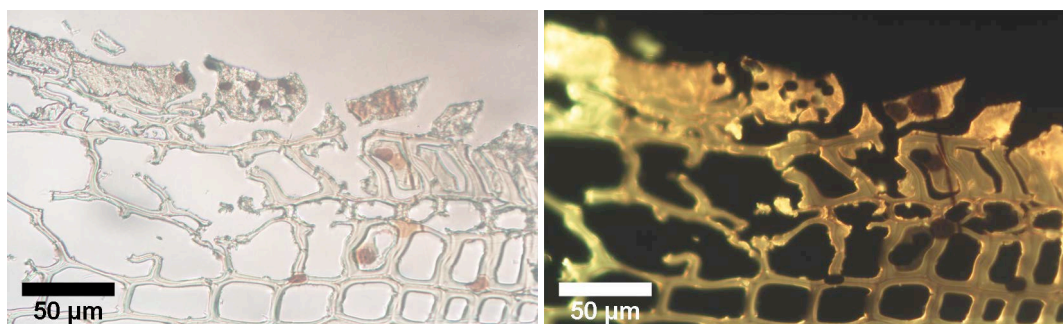


Figure 34 : Visualisation des modifications d'aspect (à gauche) et de fluorescence (à droite) causées par des analyses ponctuelles et un "linescan" sur une coupe mince stratigraphique déposée sur une lame porte-échantillons métallisée (violon le "Provigny", A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1).

Il est donc préférable d'effectuer les observations et analyses sur de tels échantillons par MEB/EDX après toutes les techniques "non destructives" pour le micro-prélèvement. Dans le futur, nous souhaitons étudier du point de vue chimique (IRTF, CPG/SM) ces modifications en fonction des conditions expérimentales et du type d'échantillon.

2.6 Analyses destructives pour l'échantillon

2.6.1 CPG/SM

2.6.1.1 Principe et objectifs

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est une technique séparative analytique pour séparer et identifier les différents composés moléculaires, afin de caractériser les matériaux organiques d'un prélèvement de matière. Elle est maintenant très souvent couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM), qui permet de connaître la structure des molécules.

Ces techniques chromatographiques, destructives pour une quantité minime de matière, sont maintenant éprouvées pour l'analyse des liants des couches picturales, des huiles, des cires [Bonaduce 2004], des résines naturelles [White 1981, van der Berg 2000, Colombini 2000, Watts 2002, Cartoni 2003, Osete-Cortina 2004] et matériaux protéiques [Derieux 2001] en particulier. Elles ont été appliquées à l'analyse du liant de

quelques vernis anciens [White 1978, White 1984, Dilworth 1984, Baese 1996, Caruso 2007].

2.6.1.2 Préparation de l'échantillon

Nous avons privilégié l'analyse de micro-prélèvements qui provenaient d'une seule strate, bien identifiée, du vernis étudié. Du fait de la sensibilité élevée des techniques de CPG, et de la taille minimale du micro-prélèvement (qui peut être de l'ordre de 100 μm de côté), un soin particulier doit être apporté pour éviter les contaminations. En effet, dans un cas nous avons détecté des marqueurs moléculaires du sébum humain, qui provient probablement de contaminations lors de manipulations passées de l'instrument verni à mains nues.

L'échantillon est toujours solubilisé dans un solvant. Un réactif est ajouté pour transestérifier ou dériver les molécules de l'échantillon, de façon à adapter leurs capacités à éluer dans la colonne chromatographique.

Le protocole de préparation de l'échantillon varie suivant les familles de composés moléculaires étudiés (voir Annexes). Celui-ci peut se révéler multi-étapes et fastidieux.

2.6.1.3 Résultats

* Identification des huiles, résines et cires³³

Les huiles siccatives se distinguent des huiles non siccatives par leur teneur élevée en acides gras insaturés [Mills 1994 pp.35-41]. Cependant, avec le séchage et le vieillissement du film de vernis, les acides gras insaturés réagissent dans des réticulations (polymérisation du film) et dans des réactions de scission.

Ainsi, les acides linoléique (C18:2), linolénique (C18:3) et oléique (C18:1) disparaissent, et les diacides carboxyliques résultant de leur scission apparaissent : tels les acides azélaïque (di-C9) et subérique (di-C8). Les acides gras saturés, moins réactifs, sont en revanche conservés. Il s'agit principalement des acides palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0).

La caractérisation d'une huile siccative vieillie peut se révéler difficile. En effet, les acides palmitique et stéarique seuls ne peuvent être considérés comme spécifiques, car ils entrent dans la composition de très nombreuses matières grasses, dont les huiles

³³ Ce travail a débuté avec Christine Benoit (C2RMF, Paris), puis s'est poursuivi avec Agnès Lattuati-Derieux et Céline Egasse (CRCC, Paris).

non siccatives, le jaune d'œuf, la propolis et la cire d'abeille, le sébum humain, etc. Par ailleurs, les acides gras insaturés sont en pratique très rarement détectables dans des vernis anciens. Enfin, les diacides peuvent aussi être présents, en plus faible quantité relative, dans des films anciens à base de jaune d'œuf.

Une approche à la fois qualitative et partiellement quantitative est nécessaire.

Nous considérerons qu'une huile siccative était présente dans le vernis si :

- l'acide palmitique,
- l'acide stéarique,
- l'acide azélaïque,
- l'acide subérique,
- et éventuellement les acides oléique et linoléique

sont détectés. Des rapports d'aire de pics chromatographiques peuvent être considérés comme indicatifs du type d'huile siccative [Mills 1994 pp.169-195, Cappitelli 2002].

L'analyse des résines naturelles, qu'elles soient d'origine végétale (les résines di- et triterpéniques) ou animale (la gomme-laque), se fait par l'identification qualitative d'un certain nombre de biomarqueurs spécifiques et bien connus. Les réactions liées au vieillissement des résines et leurs produits ont été caractérisés pour les résines les plus souvent rencontrées [van der Berg 2000, Scalarone 2002, 2003]. De surcroît, nous avons analysé une vingtaine de résines de référence, susceptibles d'entrer dans la composition des vernis anciens, en préalable aux analyses des prélèvements réels, afin de constituer une base de références pour des biomarqueurs potentiels encore peu décrits dans la littérature.

* Identification des matériaux protéiques³⁴

Les vernis dans lesquels des matériaux protéiques ont été détectés par microspectrométrie IRTF, ont été aussi analysés suivant un protocole spécifique permettant la séparation et l'identification des acides aminés, et la détermination de l'origine du matériau par les proportions relatives de ceux-ci [Derieux 2001].

³⁴ En collaboration avec Agnès Lattuati-Derieux et Sylvie Thao (CRCC, Paris).

2.6.1.4 Modification de l'échantillon par l'analyse

L'échantillon est consommé par l'analyse.

2.6.2 Py-CPG/SM

2.6.2.1 Principe et objectifs

La CPG/SM couplée à une interface d'injection par pyrolyse diffère uniquement de la CPG/SM présentée ci-dessus par le mode de préparation et d'injection de l'échantillon. Ici, l'échantillon solide ne doit pas être solubilisé. Placé dans une interface de pyrolyse, il est volatilisé par une exposition à haute température (de l'ordre de 600°C) pendant quelques secondes. En addition aux composés déjà détectés par CPG/SM, la Py-CPG/SM permet de surcroît d'accéder aux fragments polymériques. Cependant, les études par pyrolyse des matériaux du patrimoine ne portent pas sur cette fraction polymérique, mais sur les biomarqueurs classiquement détectés en CPG/SM [Pastorova 1997, Cappitelli 2002, Scalarone 2002, 2003]. La Py-CPG/SM a été très récemment appliquée à l'étude de quelques vernis de lutherie [Chiavari 2007, 2008, Pollens 2009].

2.6.2.2 Préparation de l'échantillon

Cette technique ne nécessite quasiment aucune préparation. Après avoir placé l'échantillon dans la nacelle porte-échantillon, le réactif de dérivation est ajouté, et l'ensemble inséré dans l'interface de pyrolyse. C'est le principal avantage de la Py-CPG/SM sur la CPG/SM.

2.6.2.3 Résultats

Grâce à la simplicité de la préparation de l'échantillon, nous avons pu analyser plusieurs dizaines de vernis, suivant un protocole adapté à l'identification des huiles, cires et résines. Les résultats obtenus en Py-CPG/SM sont de même nature et qualité que ceux obtenus en CPG/SM.

2.6.2.4 Modification de l'échantillon par l'observation/analyse

L'échantillon est consommé par l'analyse.

2.7 Exploration de nouvelles approches analytiques et d'observation

2.7.1 Techniques optiques

2.7.1.1 Tomographie en Cohérence Optique³⁵

La Tomographie en Cohérence Optique (OCT) est une technique d'imagerie tridimensionnelle, sans contact et non invasive dont la principale application a été l'imagerie biomédicale, depuis une vingtaine d'années. Cette technique a aussi connu des développements pour l'étude des matériaux du patrimoine [Targowski 2004] et en particulier des couches picturales [Liang 2005].

Cette technique présente un potentiel intéressant pour décrire *in situ* la stratigraphie des vernis d'instruments de musique et les éventuelles particules présentes dans les vernis. Un instrument développé à l'INSP [Latour 2007] permet de satisfaire aux conditions nécessaires à l'étude par OCT des instruments de musique, à savoir :

- Les acquisitions OCT doivent pouvoir être effectuées sans déplacer l'instrument de musique (classiquement, c'est l'échantillon qui est déplacé sur les instruments OCT) ;
- Les résolutions axiales et transversales doivent être adaptées à la visualisation d'objet de l'ordre du micromètre (grains de pigments, couches de vernis, fibres de bois, etc.) ;
- Enfin, le spectre d'illumination doit être suffisamment large pour, à terme, permettre d'effectuer de l'OCT spectrale sur des objets colorés (tels que des pigments) pour une caractérisation plus poussée [Latour 2007].

Nous avons effectué des mesures sur des échantillons modèles et bien caractérisés de vernis, ainsi que sur un violon, pour évaluer la capacité de mise en œuvre sur un objet réel (Cf. Figure 35).

³⁵ En collaboration avec Gaël Latour (INSP, Paris puis Institut Fresnel, Marseille).

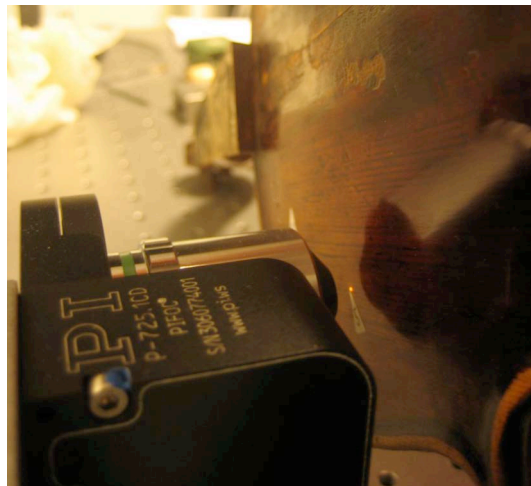
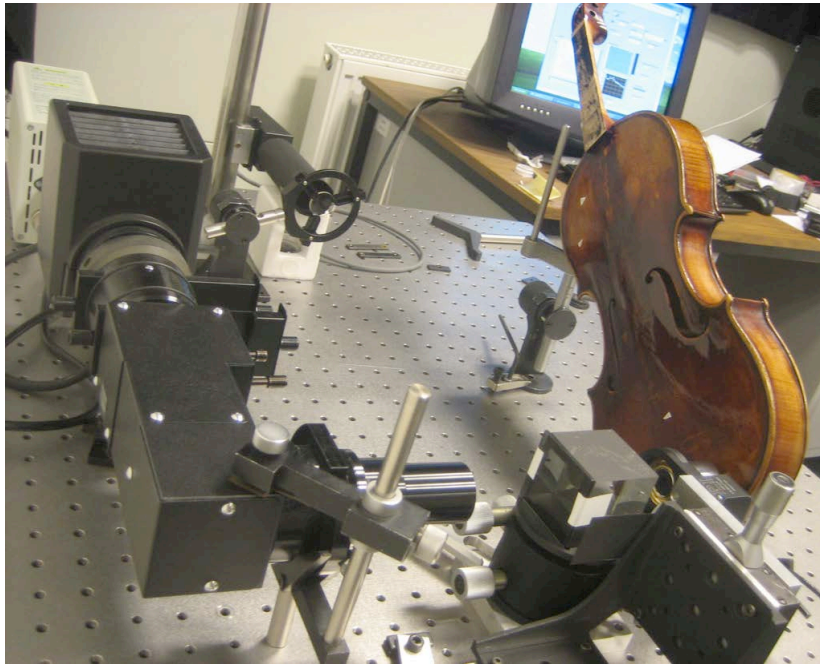


Figure 35 : Violon (P. A. Landolfi, Milan, vers 1780, coll. part.) en situation pour l'acquisition OCT : Vue générale de l'expérience (en haut), détail de l'objectif et de la zone analysée (en bas).

Il a été possible de mettre en évidence la présence de particules et leur répartition tridimensionnelle dans les couches de vernis (Cf. Figure 37 et Figure 38). Différents éléments de la structure du bois peuvent aussi être mis en évidence, sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 90 μm (épaisseur optique, Cf. Figure 36). La visualisation des interfaces entre les strates de vernis peut cependant rester relativement aléatoire.

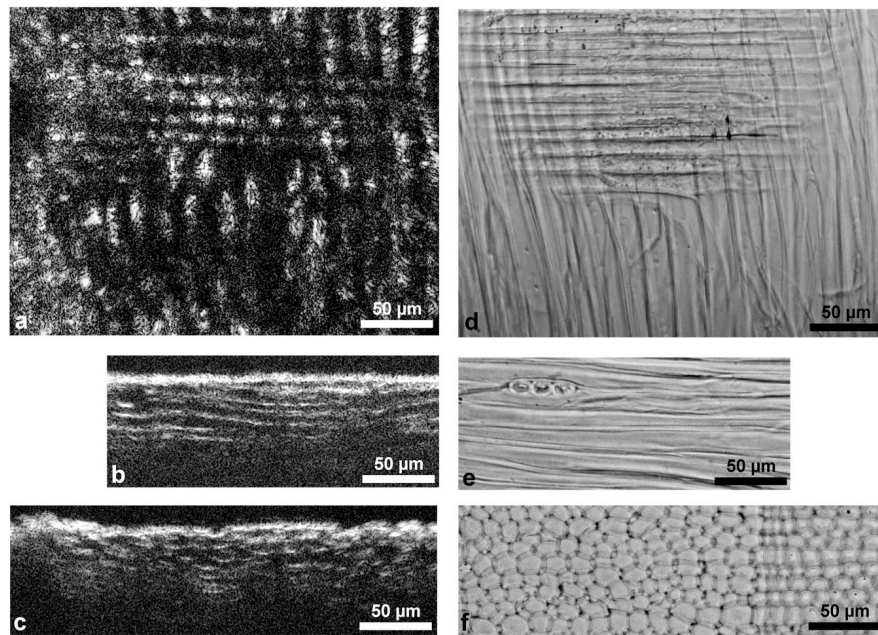


Figure 36 : Coupes OCT *in situ* (à gauche) mises en regard de coupes xylogiques d'érable (*Acer* spp.) (à droite) suivant (de haut en bas) les plans radial, tangentiel et transverse du bois.

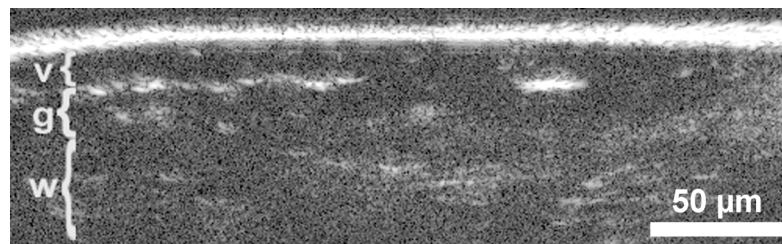


Figure 37 : Coupe transverse d'un échantillon modèle de bois (w) recouvert d'une couche de préparation (g) et de vernis (v).

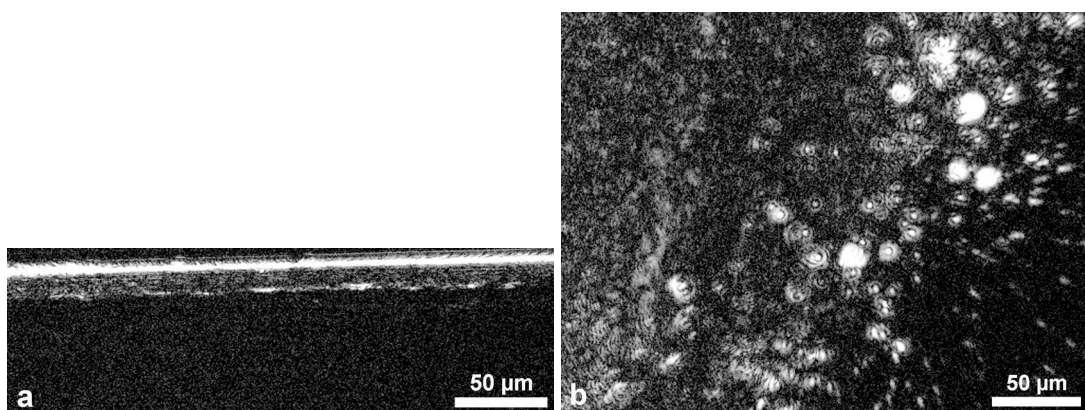


Figure 38 : Coupe transverse (à gauche) et coupe dans un plan parallèle à la surface (à droite) du vernis d'un violon (P. A. Landolfi, Milan, vers 1780, coll. part.). Une grande concentration de particules est mise en évidence dans la strate superficielle (retouche).

L'obstacle majeur pour obtenir des données correctes en profondeur est l'ignorance des indices de réfraction des vernis anciens. En effet, ces indices sont les facteurs correctifs pour passer de l'épaisseur optique (obtenue par OCT) à l'épaisseur géométrique. Pour l'instant, seule une valeur estimée des indices n'est disponible dans la littérature [Townsend 1993]. Dans le futur, seront testées des techniques pour évaluer les indices de films de vernis anciens. Par ailleurs, des tests d'OCT spectrale sont en cours.

2.7.1.2 Etude de la BRDF du bois, du bois verni³⁶

Le vernis de lutherie produit des effets spectaculaires sur les bois qu'il recouvre, tels qu'un brillant éclatant et une coloration contrastée. Or, à l'état brut, le bois présente une structure anisotrope et hétérogène. La caractérisation morphologique de l'aspect visuel d'un bois se fonde sur la texture, le motif, le grain, tous attributs qui résultent de sa structure anatomique tridimensionnelle (fibres, cellules, rayons,...) et de l'orientation du plan de coupe par rapport à celle-ci. Ainsi, le motif ondé du bois d'érable sycomore *Acer pseudoplatanus* L., espèce utilisée massivement pour réaliser les dos, éclisses et manches des instruments de la famille du violon, est dû à de légères variations de la direction des fibres du bois par rapport à la direction longitudinale de croissance de l'arbre [Bucur 1992]. Des simulations graphiques de l'aspect de surface de pièces de padauk d'Afrique, de noyer d'Amérique et d'érable ondé ont pu être réalisées à partir de la pré-connaissance de leurs structures [Marschner 2005].

La finition du bois dépend aussi du traitement abrasif. L'observation de la surface de pièces d'épicéa et d'érable plane *Acer platanoides* L. par microscopie électronique après finition avec différents outils a montré la variété des états de surface obtenus, à l'échelle cellulaire [Barlow 1988]. Enfin, le motif du bois brut semble modifié voire magnifié par le vernis, en particulier les ondes de l'érable [Padding 2003].

Nous avons débuté une étude sur les liens éventuels entre l'apparence finale d'un érable ondé verni et la rugosité de ses interfaces bois/vernis et vernis/air, en particulier la corrélation éventuelle entre la figure des ondes caractéristique de ce bois à une grandeur optique ou topographique. Pour cela, nous avons effectué des mesures du coefficient de luminance énergétique bidirectionnel (BRDF) qui décrit dans quelles directions et en quelle quantité la lumière est diffusée dans l'espace.

³⁶ En collaboration avec Françoise Viénot (CRCC, Paris).

Les mesures de BRDF peuvent être rapprochées de l'apparence finale plus ou moins lustrée de ces surfaces. La surface de bois non verni présente une BRDF typique d'une surface anisotrope –le lobe de diffusion étant fortement asymétrique– et satinée, la lumière réfléchie étant présente dans tout l'hémisphère et le large lobe de diffusion pointant au-delà de la direction spéculaire.

Le long du trajet analysé, la BRDF dans le plan spéculaire alterne entre deux profils génériques qui se croisent à deux angles de réflexion (Cf. Figure 39). Ceci pourrait expliquer le basculement des effets de brillant selon la géométrie de l'observation.

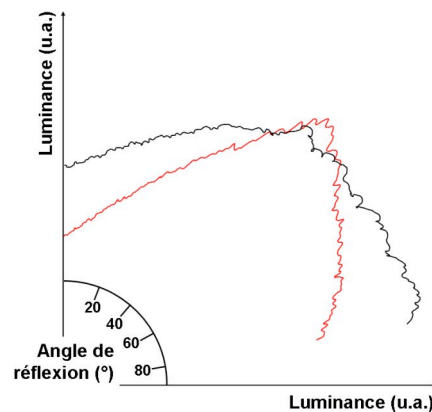


Figure 39 : Profils génériques de BRDF obtenus en deux points distincts d'une éprouvette de bois brut. Coupes dans le plan spéculaire. Tracé polaire.

En effet, étant donné une source de lumière bien positionnée au-dessus de l'éprouvette de bois, l'examen visuel donne lieu à une succession d'éléments alternativement luisants et sombres (plus ou moins lustrés) dans le sens transversal, à l'origine du motif quasi-périodique observé. Bien plus, un examen binoculaire permet d'obtenir deux prises de vue simultanées de la surface. Si les deux yeux sont situés dans un plan perpendiculaire aux ondes, l'un collecte localement un gradient de luminance tandis que l'autre collecte un gradient légèrement différent, voire inverse. En appariant les deux vues, le système visuel intègre leurs différences, recréant l'apparence de vagues profondes, tant recherchées par les luthiers [Padding 2003, Julesz 1978].

La surface de bois verni présente, quant à elle, une BRDF typique d'une surface lisse, avec un très fort pic spéculaire. Les variations de l'intensité du pic spéculaire le long du trajet analysé sont probablement dues à des irrégularités à la surface du vernis.

2.7.1.3 Micro-profilométrie optique³⁷

Nous avons effectué le relevé microtopographique des interfaces bois/vernis et vernis/air par microscopie confocale d'une plaquette vernie de bois d'érable ondulé (Cf. Figure 40). Cette technique est sans contact et non destructive.

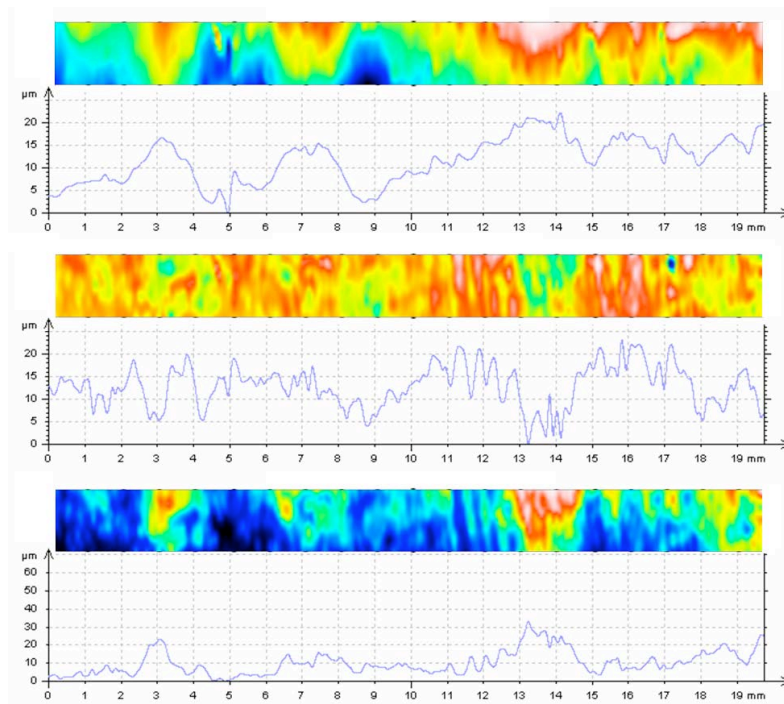


Figure 40 : Cartes d'altitude en fausses couleurs d'une surface d'érable ondulé verni et profils à mi-largeur. Interfaces vernis/air (en haut), bois/vernis (au milieu) et estimation de l'épaisseur du vernis évaluée pour un indice de réfraction fixé à 1.512 (en bas). Les tracés ont été filtrés pour conserver les basses fréquences (taille du filtre 0.25 x 0.25 mm).

L'interface vernis/air est peu rugueuse (indice de rugosité $R_a = 0.406 \mu\text{m}$) contrairement à l'interface vernis/bois ($R_a = 1.21 \mu\text{m}$). Sur les deux interfaces, on voit se dégager environ quatre larges ondulations, approximativement parallèles aux ondes observées visuellement.

Les mesures d'altitude des deux interfaces permettent aussi d'accéder à l'épaisseur optique du film de vernis. Les surépaisseurs de vernis coïncident souvent avec des creux de l'interface bois/vernis.

³⁷ En collaboration avec Jean-Jacques Ezrati, Clotilde Boust (LC2RMF, Paris) et Françoise Viénot (CRCC, Paris).

2.7.2 Techniques fluorimétriques

2.7.2.1 Micro-spectrofluorimétrie³⁸

Quelques tests de mesures de micro-spectrofluorimétrie ont été effectués sur une coupe stratigraphique (Cf. Figure 41). La taille réduite de la zone d'analyse (4 μm de côté) permet d'accéder à des mesures de spectres d'émission sur des strates individualisées.

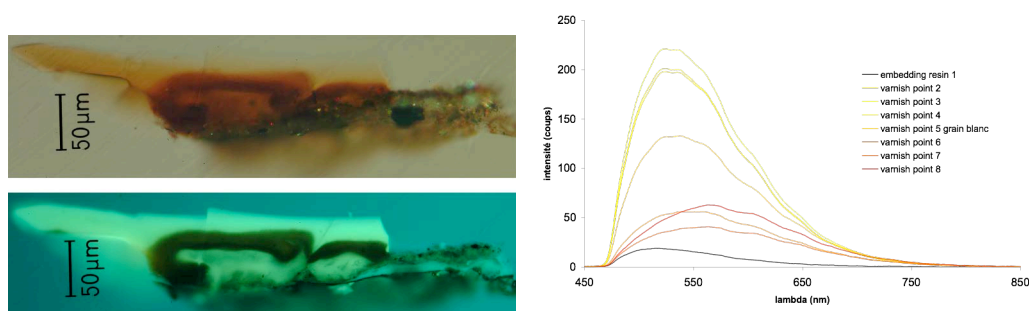


Figure 41 : Mesures de micro-spectrofluorimétrie (excitation 405 nm) effectuées en différentes zones de la coupe stratigraphique d'un vernis (luth, Laux Maler, Bologne, avant 1552, E.2005.3.1, avant restauration).

D'autres mesures et développements sont actuellement en cours, afin d'étudier un plus grand nombre d'échantillons, et de mesurer également les spectres d'excitation³⁹.

2.7.2.2 Fluorimétrie d'excitation-émission et mesure du temps de vie de fluorescence⁴⁰

Les mesures d'émission de fluorescence (Cf. 2.3.4) peuvent présenter des potentialités limitées pour discriminer des matériaux à nombreux fluorophores [Thoury 2007]. Nous avons donc évalué les potentialités de la fluorimétrie d'excitation/émission, pour laquelle des cartes de l'intensité de la fluorescence en fonction des longueurs d'onde d'émission et d'excitation ont été collectées, sur un panel de vernis à base de résines naturelles, dont les fluorescences sont complexes et relativement proches (Cf. Figure 42). Nous avons aussi exploré la dimension temporelle du phénomène de fluorescence, par la mesure du temps de vie.

³⁸ En collaboration avec Barbara Berrie et Mathieu Thoury (National Gallery of Art, Washington, DC).

³⁹ De nouvelles expériences sont en particulier prévues début juillet 2010 sur la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL.

⁴⁰ En collaboration avec Austin Nevin, Daniela Comelli (Istituto Politecnico, Milan) et Mathieu Thoury (National Gallery of Art, Washington, DC).

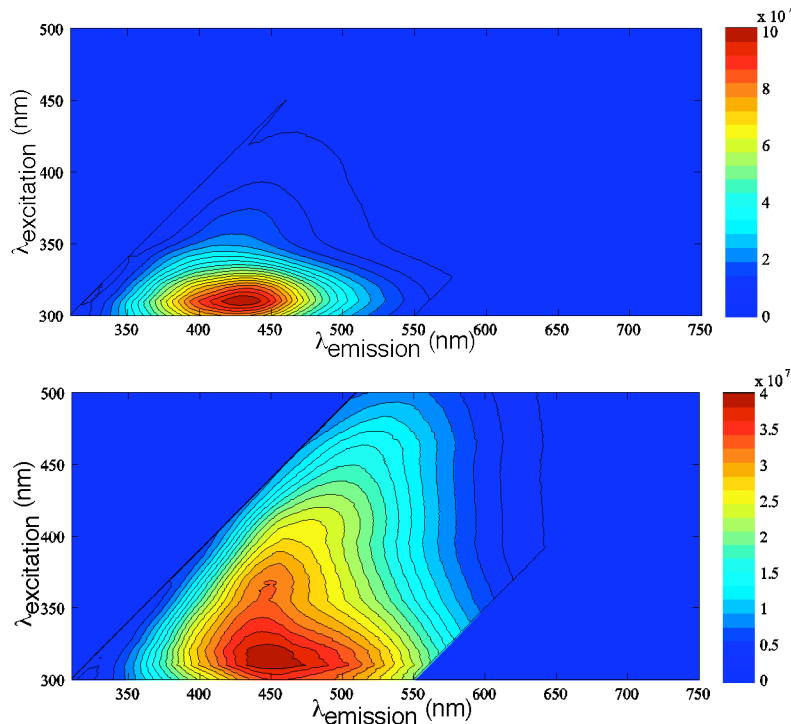


Figure 42 : Spectres d'excitation/émission d'un film de vernis à la résine mastic (en haut) et à la colophane (en bas).

A partir de ces caractéristiques de fluorescence, il semble possible de classifier des vernis simples et relativement jeunes dans des groupes correspondants à leurs compositions chimiques. Afin d'affiner ces conclusions, il serait possible d'appliquer des méthodes de traitement des données, et en particulier de déconvolution des spectres [Nevin 2009]. Enfin, l'étude de vernis anciens bien décrits permettrait éventuellement de rendre cette technique d'analyse plus adaptée à leur caractérisation.

2.7.3 Spectrométrie IRTF *in situ*

2.7.3.1 Principe et objectifs

Le couplage d'une fibre optique avec un spectromètre IRTF permet depuis quelques années l'analyse *in situ* et non destructive d'objets du patrimoine culturel dans le moyen et le proche infrarouge (respectivement $7000-900\text{ cm}^{-1}$ et $15000-4000\text{ cm}^{-1}$), en réflectance [Fabbri 2001a, 2001b]. Dans le cadre du programme MOLAB⁴¹, il a été possible d'analyser par ces techniques IRTF des vernis d'instruments conservés au Musée de la musique. Les résultats obtenus permettent aussi d'évaluer l'intérêt de cette technique pour l'étude des vernis.

⁴¹ Accès transnational MOLAB, projet Eu-Artech, FP6 (RII3-CT-2004-506171).

2.7.3.2 Résultats

Les mesures effectuées en réflectance peuvent impliquer des distorsions importantes du spectre (position et forme des bandes d'absorption) par rapport à ceux obtenus classiquement en transmittance. Il est donc difficile d'utiliser les bases de données de spectres de références existantes [Fabbri 2001a].

Il a été possible de constituer une base de références de quelques films de vernis "standards" de compositions connues, appliqués sur du bois.

2.7.3.3 Modification de l'objet par l'observation/analyse

Aucune.

2.7.3.4 Avantages/limitations

<i>Avantages</i>	<i>Limitations</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Bonne représentativité possible (nombreux points d'analyse possibles) • <i>In situ</i>, non destructive, sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> • Contribution des strates sous-jacentes ? • Bases de données peu ou pas existantes

Vers une méthodologie optimisée ?

Nous avons utilisé ou évalué les techniques analytiques mentionnées dans ce chapitre en fonction bien sûr de leur intérêt avéré ou potentiel, mais aussi des contraintes techniques liées à l'accès aux instruments de mesure et à la disponibilité des scientifiques experts. Ainsi, dans le cadre de ce travail de doctorat, les analyses n'ont pas pu toutes être effectuées dans le meilleur ordre possible, et toutes les pistes d'investigation n'ont pas pu être systématiquement aussi approfondies que nous l'aurions souhaité.

Nous pouvons néanmoins maintenant proposer une méthodologie adaptée à l'étude des vernis d'instruments de musique anciens. Certaines de ces propositions pourront éventuellement être étendues à d'autres champs d'étude.

Il nous semble essentiel de penser plus finement la suite des techniques analytiques que la progression évidente : analyses *in situ*, non destructives, suivies d'analyses non destructives sur prélèvement, et enfin d'une analyse destructive pour le prélèvement. Nous soulignons que la séquence des analyses peut être optimisée en fonction des modifications potentielles du matériau par les conditions expérimentales de chaque analyse. Ainsi, nous avons tenu compte de l'énergie du rayonnement et la modification potentielle de la matière par celui-ci : le rayonnement infrarouge de spectrométrie IRTF a d'abord été utilisé, puis les rayonnements plus énergétiques (laser Raman, fluorimétrie UV-Visible) et enfin le bombardement électronique du MEB/EDX.

Les développements technologiques à venir conduiront probablement à de nouvelles possibilités visant à rendre les techniques non destructives plus performantes, et donc les techniques sur prélèvement moins nécessaires, voire inutiles.

3> Résultats

À de très rares exceptions près [von Bohlen 1999], les études précédentes n'ont porté que sur quelques instruments au mieux. Ces études n'ont pas permis d'aboutir à une compréhension globale et cohérente des techniques anciennes de vernissage. Nous privilégierons, autant que faire se peut, une approche de corpus, telles que celles appliquées dans les domaines de l'archéologie par exemple [Dillman 2007].

3.1 Corpus étudié

Les instruments étudiés proviennent essentiellement de collections muséales européennes importantes. Les instruments ont été sélectionnés suivant les critères suivants :

- Instrument accessible
- Datation correspondant à la période d'étude (avant 1800)
- Instrument fabriqué en Europe
- Instrument pour lequel on dispose d'éléments de son histoire matérielle, si possible ayant trait au vernis, et sur lequel on suppose qu'il reste du "vernis original"

3.1.1 Répartition par famille d'instruments

Notre étude porte sur la lutherie européenne. Elle concerne soixante-dix instruments à manche, à cordes frottées ou pincées. Aucun type d'instrument n'a été privilégié.

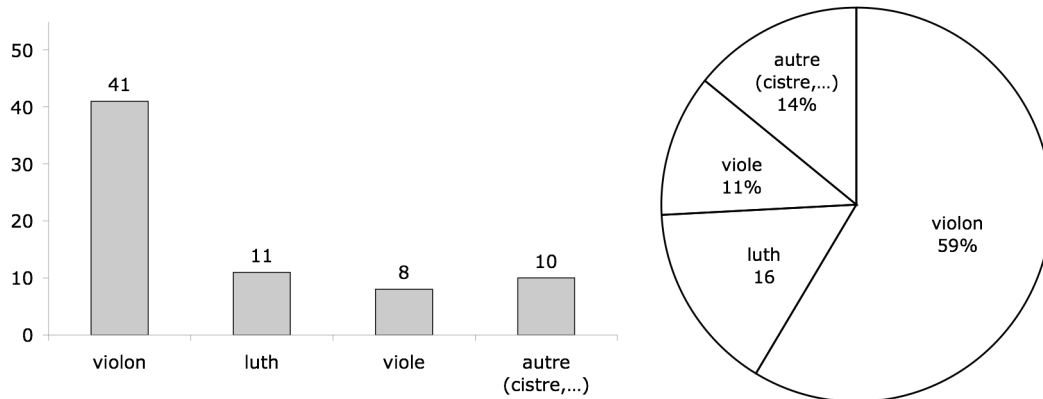


Figure 43 : Répartition par famille d'instrument du corpus étudié.

La répartition présentée à la Figure 43 reflète celle dans les différentes collections consultées. Notre étude diffère des précédentes par le grand nombre d'instruments étudiés et parce qu'elle porte, pour une part non négligeable, sur des instruments n'appartenant pas à la famille du violon (Cf. 1.4.2).

3.1.2 Répartition par période de fabrication

La précision de la datation peut être très variable d'un instrument à un autre : Certains instruments sont datés à l'année près, parce que celle-ci est inscrite sur l'étiquette de l'instrument, alors que d'autres ne sont datés que dans une période de temps pouvant aller jusqu'au siècle, sur des critères organologiques et/ou stylistiques.

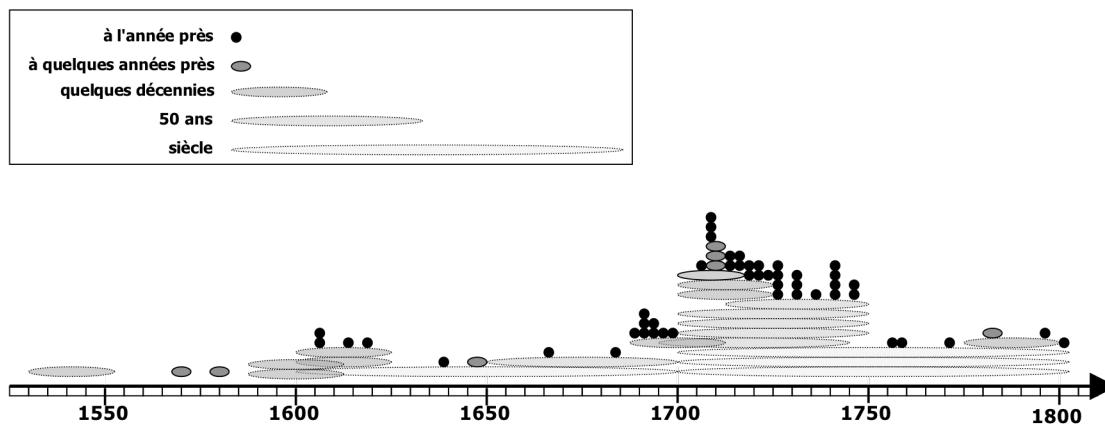


Figure 44 : Répartition des instruments étudiés par datation

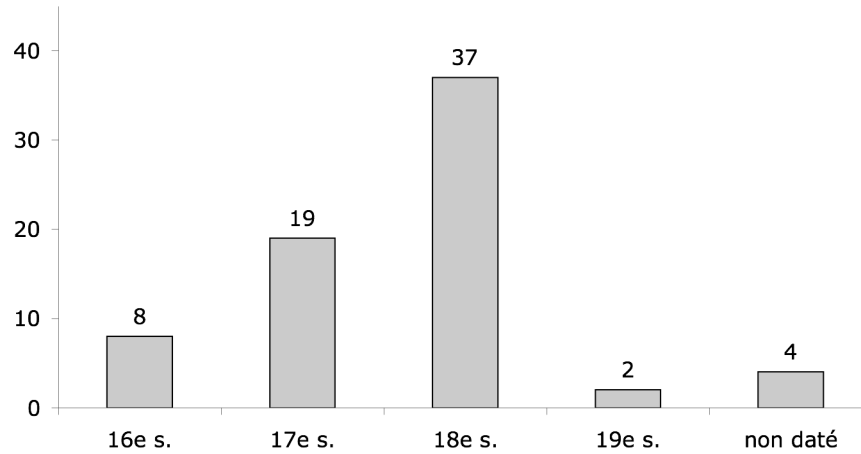


Figure 45 : Nombre d'instruments étudiés par siècle de fabrication

Le plus grand nombre d'instruments étudiés est daté de la période 1680-1750 (Cf. Figure 44 et Figure 45). L'intention d'étudier des instruments de manière la plus homogène possible dans la période d'étude se heurte à la plus grande rareté des instruments les plus anciens.

3.1.3 Répartition par lieu de fabrication

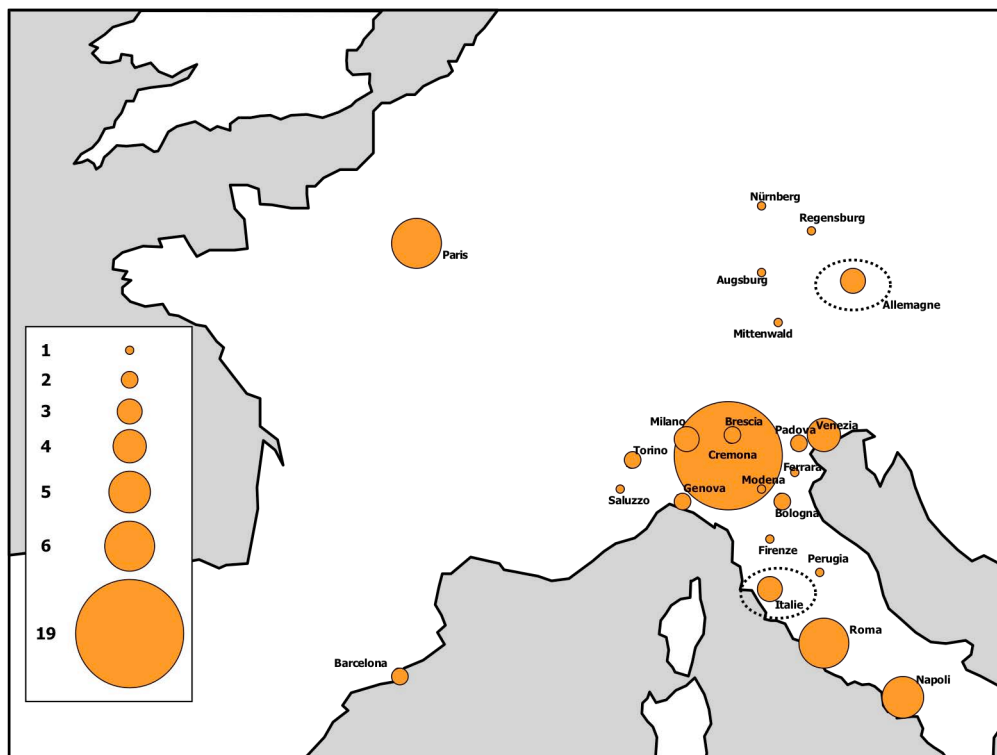


Figure 46 : Nombre d'instruments étudiés par lieu de fabrication

La lutherie italienne est la mieux représentée, comme l'illustre la Figure 46. C'est en effet la plus documentée. C'est aussi celle dont le plus grand nombre d'instruments à cordes frottées nous est parvenu. Néanmoins, des instruments représentant les écoles allemandes et parisiennes permettent d'élargir l'étude aux autres centres importants de la facture instrumentale européenne de l'époque considérée.

3.1.4 Répartition par collection

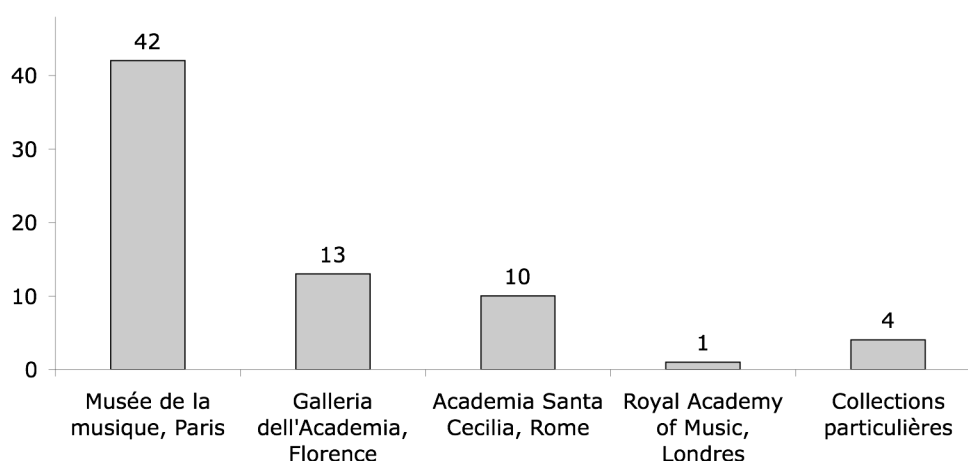


Figure 47 : Nombre d'instruments étudiés par collection

L'étude s'appuie principalement sur la collection du Musée de la musique à Paris. D'autres institutions européennes ont aussi permis l'accès à certains instruments de leurs collections dans le cadre de cette étude.

3.2 Structure stratigraphique

Nous avons pu observer la structure stratigraphique des vernis de 27 instruments. Un maximum de deux strates a été mis en évidence (Cf. Figure 48 et Figure 49)⁴².

La strate de surface a une épaisseur comprise entre 10 et 70 micromètres sur les échantillons mesurés. Pour un certain nombre d'instruments, nous avons pu observer une strate sous-jacente, entre le bois et la strate de surface (Cf. Figure 49). Cette strate affleure de quelques micromètres la surface du bois. Elle peut pénétrer les premières cellules du bois : généralement de 10 à 20 micromètres, parfois bien plus dans les zones où l'orientation des structures xylologiques permet la diffusion par capillarité du

⁴² Sur une zone de retouche, nous avons mis en évidence jusqu'à six strates (théorbe, Magno Dieffpruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321).

matériau filmogène (Cf. Figure 50). Cette strate sous-jacente, observée sur une vingtaine d'instruments, dont des crémonais, correspond à ce que les experts identifient comme le "fond de bois", qu'ils distinguent de "l'encollage". L'observation stratigraphique montre pourtant que ce matériau filmogène est imprégné dans le bois, qu'il ferme les pores du bois. Il semble donc remplir une fonction d'étanchéification, "d'encollage". Enfin, les observations et analyses effectuées n'ont mis en évidence aucune indication d'un traitement chimique du bois avant l'application de la première couche de matériau filmogène.



Figure 48 : Coupe stratigraphique du vernis d'une basse de viole (Michel Collichon, 1683, Paris, E.980.2.667) en épifluorescence. Une seule strate, de 20-30 μm d'épaisseur, est visible.

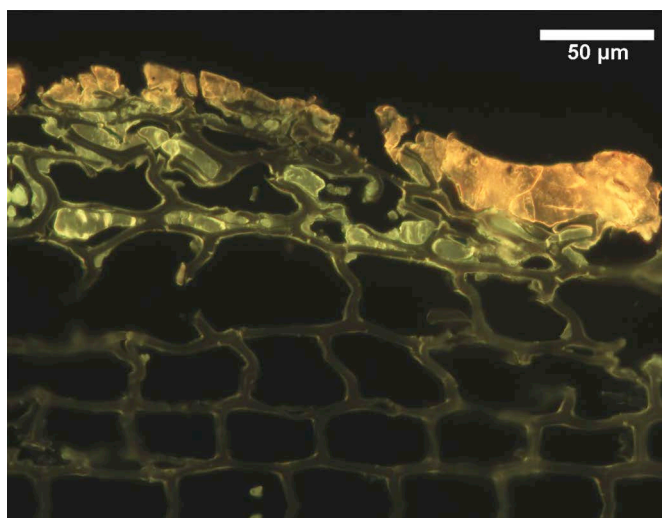


Figure 49 : Coupe mince stratigraphique (violin le "Provigny", Antonio Stradivari, 1716, Crémone, E.1730.1) en épifluorescence. La première strate (fluorescence blanc-vert), imprègne les premières cellules de bois. La strate superficielle (fluorescence jaune-orange) est épaisse de 10 à 30 μm .

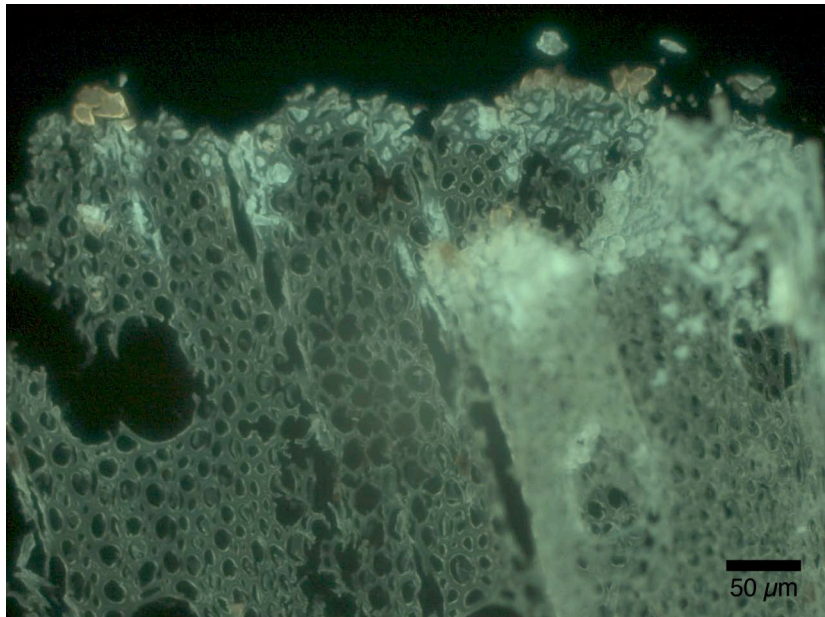


Figure 50 : Coupe mince stratigraphique (tête de viole d'amour, Antonio Stradivari, vers 1720, Crémone, E.484) en épifluorescence. La première strate (fluorescence blanc-vert), imprègne le bois jusqu'à plus de 100 μm de profondeur par les rayons médullaires orthogonaux à la surface. La strate de surface (jaune-orangé), peu visible, s'est clivée lors de la microtomie de l'échantillon. Sur la droite de l'image la coupe mince est repliée.

Chaque strate peut avoir été appliquée en plusieurs fois, en plusieurs couches, qui ne sont plus distinguables. L'épaisseur de la strate superficielle peut avoir diminué au cours du temps par l'abrasion qui résulte des manipulations de l'instrument.

Nous n'avons pas pu associer le nombre de strates observées à une quelconque répartition géographique ou par période. En revanche, il semblerait que seules certaines espèces de bois soient recouvertes de deux strates, tandis que les autres n'en comportent qu'une (Cf. Tableau 5).

Tableau 5 : Nombre de strates observées et espèces de bois sous-jacentes.

	<i>Vernis à une strate</i>	<i>Vernis à deux strates</i>
Nombre d'instruments	7	20
Espèces de bois	<ul style="list-style-type: none"> – if (4 instruments) – acajou – cyprès 	<ul style="list-style-type: none"> – épicéa/érable (17 instruments) – érable – frêne

Une hypothèse serait que les bois de plus faible perméabilité⁴³ ne nécessitent pas de couche d'étanchéification. Cependant, le relatif petit nombre d'instruments étudiés ne permet pas de tirer de conclusion définitive à ce sujet.

3.3 Composition de la strate sous-jacente

La nature des couches sous-jacentes (encollage, fond de bois,...) a été l'objet de nombreuses hypothèses par le passé (Cf. Première partie 3.3). Les seuls résultats analytiques existant traitent de la composition inorganique, et tendraient à montrer qu'une couche très riche en minéraux était appliquée sur le bois [Barlow 1988, Nagyvary 1988].

Pendant ce travail de doctorat, nous avons mis en place des méthodes nous permettant d'avoir accès, pour la première fois, à la composition chimique (organique et inorganique) de chacune des strates, et en particulier de la strate sous-jacente.

Un premier niveau de caractérisation a pu être obtenu par SR-IRTF et par MEB/EDX (Cf. Figure 51). La combinaison de ces deux techniques permet en effet d'identifier et de localiser dans une stratigraphie les familles de matériaux organiques. Elle permet en outre d'éliminer certaines hypothèses.

Ainsi, nous avons pu étudier les strates sous-jacentes des vernis de huit instruments. Aucune particule minérale n'y a été détectée. Ces résultats sont donc opposés à ceux des précédentes études.

Nous avons identifié deux types de strates sous-jacentes (Cf. Figure 52) :

- Une strate à base de matériaux protéiniques, pénétrant à peine le bois de quatre instruments ;
- Une strate à base d'huile siccatrice, imprégnant les premières cellules du bois de quatre autres instruments.

⁴³ Il faut distinguer densité, porosité et perméabilité. La perméabilité est liée aux connections entre les pores du bois.

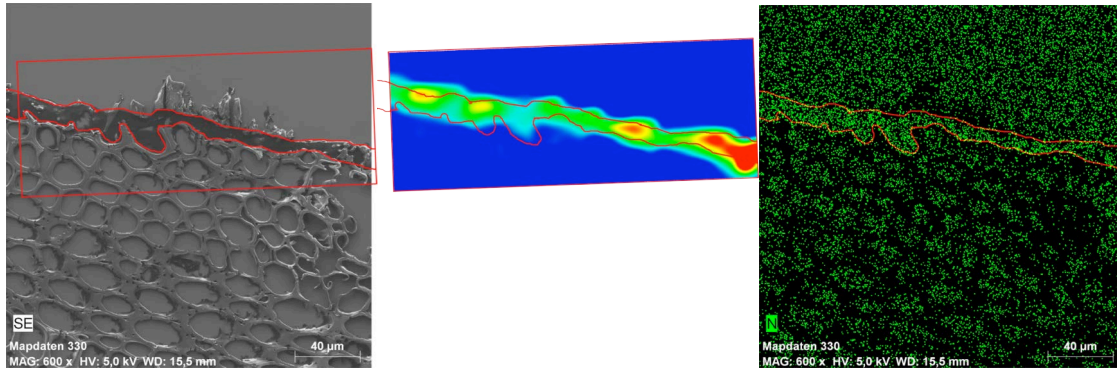


Figure 51 : Coupe mince stratigraphique (violoncelle, attr. à Jacques Bocquay, 1720, Paris, coll. part.) en imagerie d'électrons rétrodiffusés (à droite). Les limites de la strate sous-jacente sont indiquées, ainsi que la zone cartographiée par SR-IRTF. Cartographie SR-IRTF de la bande amide-I, caractéristique des matériaux protéiques (au milieu). Carte EDX de l'azote (à droite).

L'identification des strates sous-jacentes a pu être précisée par l'utilisation de protocoles de Py-CPG/SM adaptés. Les concentrations relatives d'acides aminés ont été indiqués, pour les deux strates sous-jacentes à base de protéines, qu'elles étaient constituées de colle animale. Les strates sous-jacentes à base d'huile siccative posent des problèmes analytiques plus aigus. En effet, ces strates ont des signatures spectrales IRTF et EDX proches, voire similaires, à celles des strates de surface, à base d'huile siccative et de résines végétales.

Ces composés sont de plus analysés suivant un même protocole (Py-CPG/SM). Il est donc nécessaire de séparer mécaniquement, manuellement, des fragments de prélèvements venant d'une strate unique et bien identifiée pour la caractérisation.

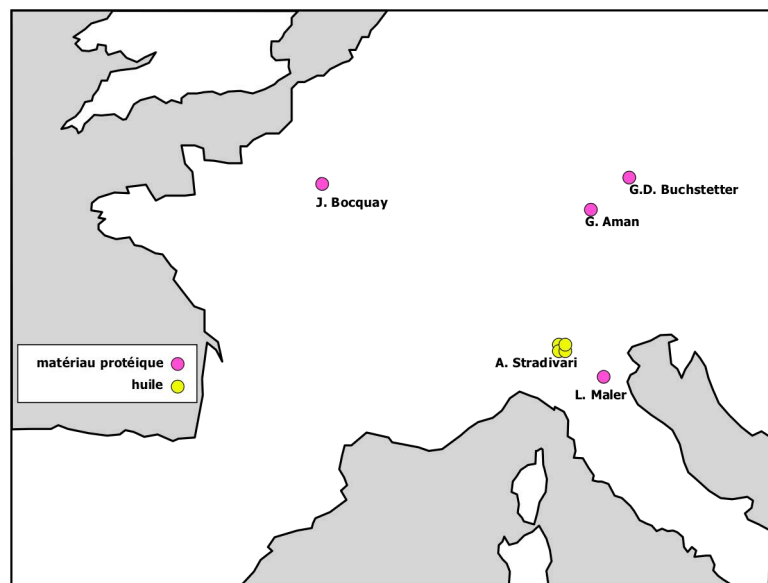


Figure 52 : Nature chimique de la strate sous-jacente par lieu de fabrication et par facteur.

3.4 Composition de la strate de surface

La composition de la strate de surface a, elle aussi, fait l'objet de nombreuses hypothèses (Cf. Première partie 3.3). En particulier, des recettes de vernis gras, ou à l'alcool, ou à l'essence, avec de multiples ingrédients ont été évoquées, ainsi que l'utilisation d'ingrédients non communs (ambre, propolis,...).

Dans le cadre de cette étude, nous avons analysé la composition organique des strates de surface de 21 instruments, par spectrométrie IRTF et par Py-CPG/SM. Nous pouvons mettre en évidence trois types de composition (Cf. Figure 53) :

- De l'huile siccatrice mélangée à une résine de *Pinaceae*, sur seize instruments,
- De l'huile siccatrice mélangée à de la gomme-laque sur trois instruments,
- De la gomme-laque sur deux instruments.

Les deux premiers types de composition sont des vernis gras, à l'huile. Ils sont trouvés sur une majorité des instruments étudiés. Le troisième type correspond à un vernis à "solvant", à l'alcool ou à l'essence, pour un instrument sur dix. Ce résultat illustre la même tendance que celle indiquée par les recettes anciennes de vernis étudiées (Cf. première partie 2.1.3.2). Ce n'est qu'au cours des 17^e et 18^e siècles que la production de solvants (principalement "esprit-de-vin" et essence de térébenthine) s'est améliorée qualitativement et quantitativement. Il semble d'ailleurs que les vernis à l'alcool soient devenus prépondérants pour les instruments de musique à partir de la fin du 18^e siècle (Cf. Première partie 3.4).

La nature de la résine de *Pinaceae* ne peut être davantage précisée. Il pourrait s'agir d'un baume, comme le baume de mélèze (aussi appelé térébenthine de Venise), ou d'autres matières plus ou moins transformées à partir des exsudats de ces espèces végétales, qui étaient bien connues dès avant le 18^e siècle (colophane, etc.). En effet, les biomarqueurs de ces composés, vieillis, sont identiques.

Quoi qu'il en soit, les ingrédients identifiés sont tous d'usage commun chez les artistes et artisans. Aussi, les recettes identifiées sont très simples.

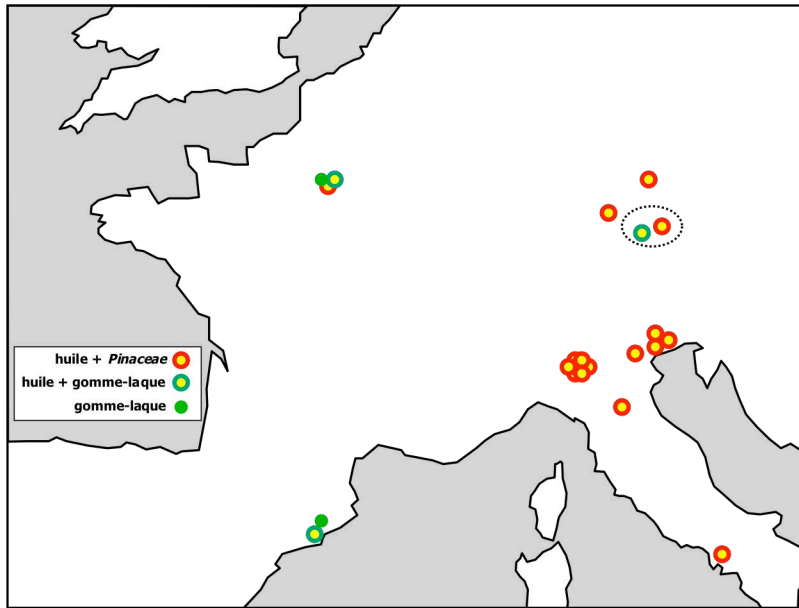


Figure 53 : Nature chimique de la strate de surface par lieu de fabrication

Nous avons observé et identifié différentes particules dispersées dans cette strate de surface. En particulier des pigments rouges et jaunes sont incorporés au sein de ces vernis.

Nous avons observé sous microscope *in situ* une partie des instruments du corpus d'étude. Parmi ceux-ci, les premiers vernis contenant des pigments sont ceux de Stradivari, pour des instruments fabriqués à partir de 1708. Nous avons identifié un pigment laqué rouge, parfois utilisé en mélange avec des oxydes de fer dans trois instruments de la "période d'or" de Stradivari (autour de 1700-1720 environ). Le pigment laqué est un colorant anthraquinonique (probablement de l'acide carminique) sur un substrat d'alumine. Il était obtenu à l'époque en précipitant l'acide carminique avec de l'alumine hydratée, produite lors de la réaction *in situ* d'une base avec un alun, usuellement de l'alun de roche $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [Kirby 2005]. La cochenille d'Amérique Centrale (*Dactylopius coccus* L. Costa) est la source la plus probable de ce colorant rouge : elle était facilement disponible au début du 18^e siècle en Europe, et avait alors pratiquement totalement remplacé les autres insectes, sources de matières colorantes rouges : le kermes (*Kermes vermilio* Planch.) et les cochenilles de Pologne (*Porphyrophora polinica* L.) et d'Arménie (*P. hamelii* Brandt) [Lee 1951]. De surcroît, des pigments laqués à la cochenille d'Amérique Centrale ont été identifiés dans de nombreuses peintures européennes des 16^e au 18^e siècle [Kirby 1996].

Les oxydes de fer (hématite Fe_2O_3 et magnétite Fe_3O_4) identifiés (sans que des argiles ou du quartz ne le soient) indiquent l'usage d'une ocre rouge assez purifiée ou d'un pigment rouge au fer obtenu par voie synthétique [Helwig 2007].

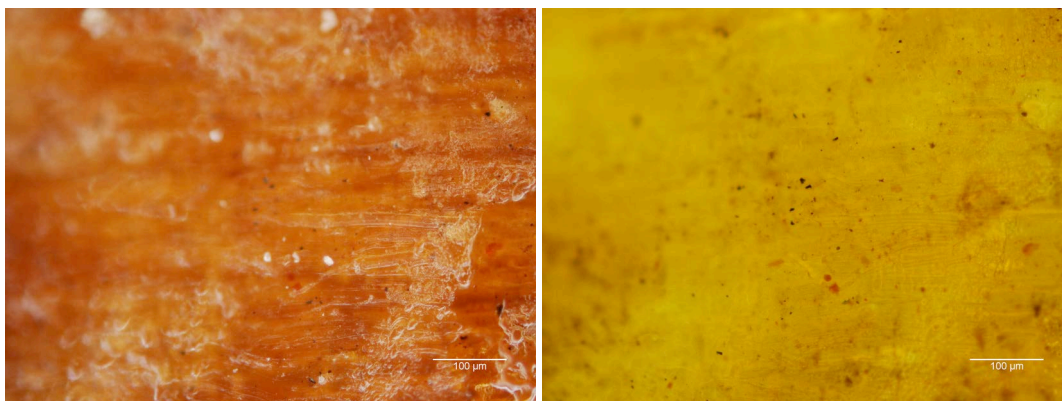


Figure 54 : Vue microscopique du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, Musée de la musique, E.1730.1) sous lumière visible et UV (excitation : 450-490 nm). On distingue en particulier les pigments rouges dispersés dans le vernis.

Sur un instrument plus tardif dans la production de Stradivari (violon le "Sarasate", 1724, Crémone, E.1729), nous avons identifié par fluorescence X *in situ* un autre pigment rouge : le vermillon (HgS), dans son vernis (Cf. Figure 55).

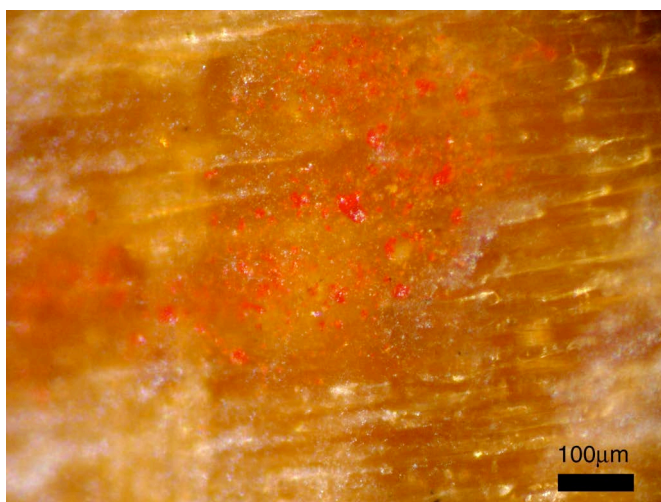


Figure 55 : Vue microscopique du vernis du "Sarasate" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1724, Musée de la musique, E.1729) sous lumière visible, montrant les grains de vermillon dispersés dans le vernis.

Du mercure a aussi été détecté, mais très localement, par fluorescence X en quelques points de la tête du "Provigny", et sur un violon romain (Francesco Emiliani, 1730, Rome, E.983.1.8), sans que des grains rouges puissent être positivement identifiés comme étant du vermillon.

Un pigment jaune, l'orpiment (As_2S_3), a été identifié par les mêmes méthodes sur deux violons italiens⁴⁴.

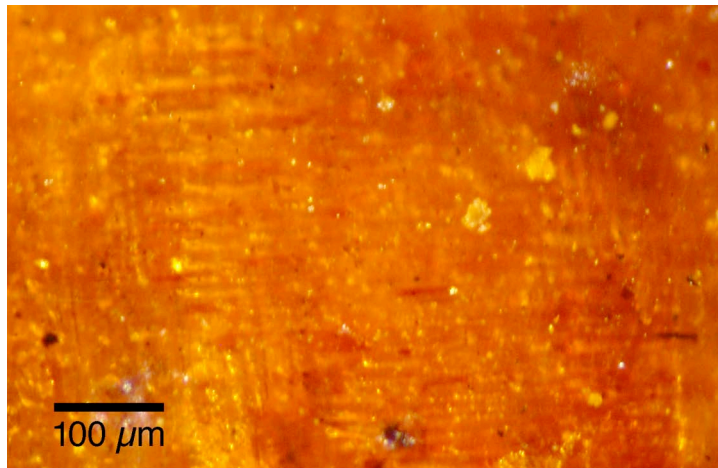


Figure 56 : Vue microscopique du vernis d'un violon (B. Calcagni, Gênes, 1740, Musée de la musique, E.983.1.6) sous lumière visible, montrant les grains d'orpiment dispersés dans le vernis.

Enfin, des pigments rouges ont été observés, mais non identifiés pour l'instant, dans un vernis de Matteo Goffriller (violoncelle, vers 1710, Venise, E.966.6.1).

Des particules noires ont aussi été observées dans le vernis de certains instruments, sans pouvoir cependant les caractériser, ni savoir si leur incorporation est intentionnelle ou non.

3.4.1 Identification de siccatifs

Les agents siccatifs les plus courants (et cités dans les recettes anciennes de vernis) sont des composés du plomb, et en premier lieu la litharge (PbO). Ce type d'ingrédient, incorporé au moment de la cuisson de l'huile ou du mélange des résines à l'huile, est dissout dans le vernis et n'est plus à l'état de particules.

Nous avons pu détecter la présence de plomb, souvent à l'état de traces, par spectrométrie de fluorescence X (Cf. 2.3.3.2).

⁴⁴ Il s'agit d'un violon de Bernardo Calcagni (1740, Gênes, E.983.1.6) et d'un violon attribué à Nicolo Gagliano (1695-1740, Naples, E.1700).

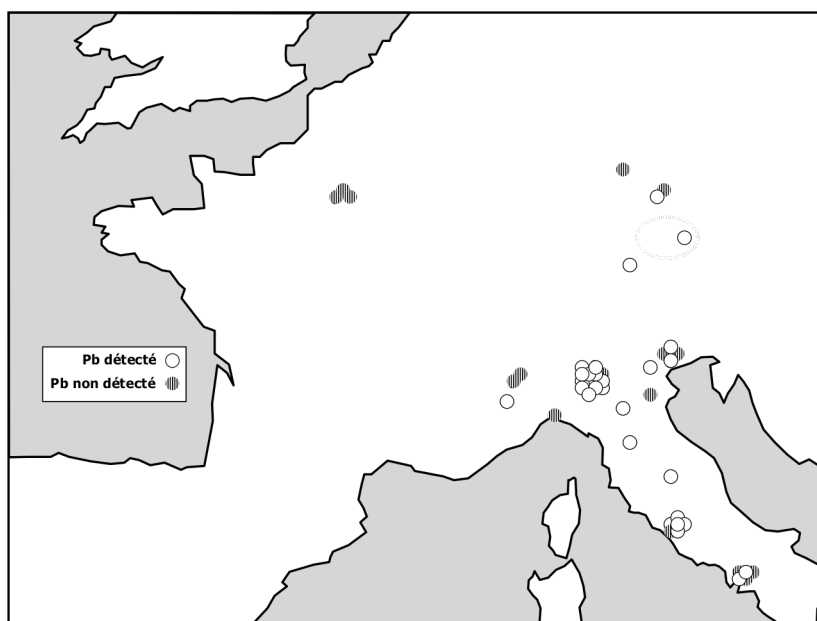


Figure 57 : Répartition des instruments dont le vernis contient ou non du plomb.

Les vernis des instruments étudiés, fabriqués dans la région de Rome, présentent du plomb à des teneurs largement supérieures aux autres vernis (Cf. Figure 57). Ceci pourrait être indicatif d'un usage de siccatif en plus grande quantité dans cette région.

3.5 Mises en évidence de modifications du vernis

3.5.1 Retouches locales

Les retouches effectuées sur les instruments, dans les ateliers de restauration, ont comme but d'imiter l'effet visuel du vernis original. En aucun cas, et faute de techniques d'analyses, il n'est question d'imiter la composition chimique du vernis original. Les zones de retouches peuvent donc parfois être localisées par l'observation sous lumière UV.

La plupart des retouches de vernis contiennent de nombreuses particules opaques, de rouge sombre à noir. Ces zones, analysées par spectrométrie de fluorescence X, présentent de forts signaux de fer et de manganèse par comparaison avec des zones non retouchées. Des pigments, terres ou ocres, ont donc été utilisés pour la mise en teinte de ces retouches.

Une retouche importante, sur une fente recollée dans une côte de la caisse d'un théorbe⁴⁵ a été étudiée suivant la méthodologie présentée au Chapitre 2.

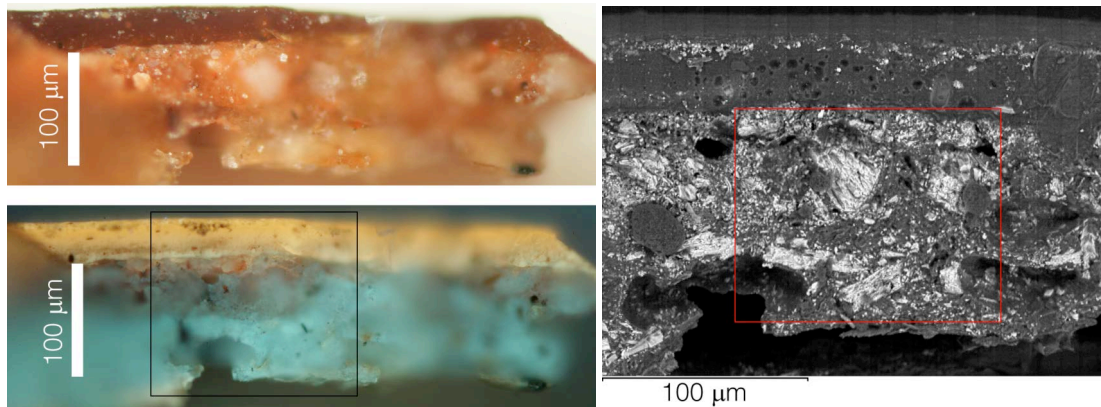


Figure 58 : Coupe stratigraphique d'une retouche de vernis du théorbe de Magno Dieffopruchar, observée en microscopie optique en lumière visible (en haut à gauche) et en épifluorescence (en bas à gauche) et au MEB (électrons rétro-diffusés) (à droite). Le rectangle noir (en bas à gauche) repère la zone représentée au MEB. Le rectangle rouge (à droite) repère la zone cartographiée à la figure suivante.

Cette retouche est épaisse d'environ 120 µm et est constituée de plusieurs strates (Cf. Figure 58) :

- Une strate (épaisseur environ 90-100 µm) chargée de particules minérales de tailles diverses. La cartographie élémentaire (Cf. Figure ci-dessous) permet d'identifier les plus grosses particules, contenant du calcium et du soufre, comme étant du sulfate de calcium ou du carbonate de calcium (seul le calcium est détecté à la microsonde X). D'autres particules d'alumino-silicates, plus petites, sont aussi détectées. Le liant de cette couche est de nature protéique (Cf. 2.5.2.4). Les phases cristallines ont été déterminées par SR-DRX (Cf. 2.5.4.3) ;
- Une fine strate homogène, de fluorescence blanche sous lumière UV ;
- Deux strates (épaisseur totale, environ 30 µm), contenant quelques particules de terre d'ombre et de silicates ;
- Une ligne de particules de silicates est distinguée, sans qu'un liant organique ne permette de définir précisément une "couche". Une hypothèse est que ces particules soient des résidus d'un polissage de la strate sous-jacente ;
- Enfin, une strate homogène de 10 µm environ, ne présentant pas de particules minérales, constitue la surface du vernis.

⁴⁵ Théorbe, Magno Dieffopruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321.

Les composés identifiés par CPG/MS permettent de conclure à la présence d'une huile siccatrice (probablement de noix), d'une résine diterpénique provenant de la famille *Pinaceae* dans les strates de surface. Les sesquiterpènes détectés pourraient être les résidus faiblement volatils d'une essence végétale.

3.5.2 "Tamponnages" ou revernissages

Ces interventions, homogènes sur de grandes superficies du vernis de l'instrument, sont moins aisées à déceler. Néanmoins de probables interventions à la gomme-laque ont été mises en évidence par une légère contribution orangée sous lumière UV, et par la présence de quelques marqueurs moléculaires lors d'analyses par CPG/SM.

3.5.3 Influence du jeu musical et des manipulations sur la composition du vernis et du bois

Le vernis des instruments est localement modifié par usure et par l'apport de matériaux exogènes lors de leur manipulation ou de leur jeu. Ainsi, dans le cas des instruments à cordes frottées, les zones les plus particulièrement exposées sont le bas de la table d'harmonie, de part et d'autre du cordier, sur lequel les musiciens posent leur menton en position de jeu (pour le violon et l'alto), et la zone en haut à droite de la table, au-dessus de laquelle le musicien place sa main gauche pour jouer les notes les plus aiguës. D'une manière plus générale, la table d'harmonie est susceptible de recevoir des gouttes de sueur tombant du front du musicien.

La sueur est une solution aqueuse contenant des ions minéraux (principalement Na^+ , Cl^- , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}), de l'urée et de l'acide lactique [Robinson 1954, Cohn 1978].

Des éléments caractéristiques de la sueur (en particulier le chlore et le potassium) ont été spécifiquement détectés par spectrométrie de fluorescence X, dans des zones de contact important entre la peau du musicien et le vernis de violons (Cf. Figure 59).

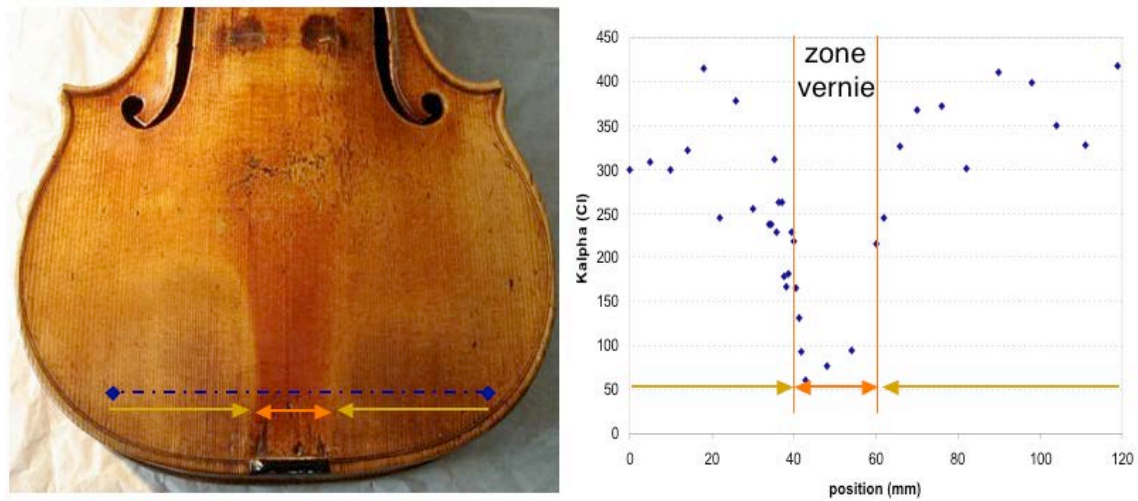


Figure 59 : Localisation de la ligne de points d'analyse (à gauche) et intensité du signal du chlore en fonction de la position du point d'analyse (le "Provigny", Antonio Stradivari, violon, Crémone, 1716, E.1730.1).

Dans les zones de forte usure du vernis, la sueur a pénétré le bois de la table d'harmonie, y déposant des sels minéraux. Le rôle protecteur du vernis, visant à protéger le bois de l'action de l'humidité et de la sueur est ici illustré. Il est aussi possible que la sueur contribue à dégrader chimiquement le vernis, en conjonction avec l'action mécanique d'usure ou d'abrasion.

4> Conclusion de l'étude physico-chimique

Les travaux publiés sur les analyses chimiques de vernis, depuis un demi-siècle, illustrent les potentialités qu'apportent la chimie analytique à ce sujet et les progrès technologiques de cette discipline durant cette période.

Il est maintenant possible d'utiliser un certain nombre de techniques spectroscopiques non destructives, dont plusieurs peuvent être mises en œuvre *in situ* sur l'instrument, pour obtenir des informations physico-chimiques sur la composition des vernis.

Nous proposons une démarche expérimentale d'analyses physico-chimiques des vernis visant à maximiser la quantité d'informations obtenue par rapport à la quantité de matière prélevée. L'application de cette méthodologie à un premier groupe de soixante-dix vernis anciens montre qu'elle permet de caractériser la nature des ingrédients organiques majoritaires, des pigments et autres composés inorganiques de chacune des strates de vernis.

Les résultats obtenus semblent indiquer que des systèmes d'au maximum deux strates de vernis étaient mis en œuvre. La nature de la strate sous-jacente peut être de nature protéique ou huileuse, et ne contient pas de charges minérales. La strate de surface est quasi systématiquement constituée d'un vernis gras (à base d'huile), très souvent un mélange d'huile à une résine de *Pinaceae*. Cette dernière composition semble similaire à celle du *vernice commune* des anciens traités de peinture et de vernis. Dans cette dernière strate, certains luthiers ont incorporé des pigments rouges (nous avons identifié de la laque de cochenille, de l'hématite et du vermillon) ou jaunes (orpiment).

Cela représente une avancée notable dans la compréhension générale des vernis anciens, même si le nombre d'instruments étudiés est encore trop limité, et que certaines questions restent ouvertes, comme par exemple la nature d'ingrédients organiques

éventuellement présents en petite proportion dans les vernis. Dans cette perspective, nous avons aussi testé des techniques analytiques non encore classiquement utilisées pour l'étude d'objets du patrimoine culturel et qui pourraient à l'avenir rendre inutile de prélever de la matière pour en connaître sa composition. Il serait alors plus aisé d'analyser le vernis d'un très grand nombre d'instruments.

Conclusion et perspectives

Depuis près de deux cents ans, les études des vernis d'instruments de musique ont été essentiellement dévolues à la restitution ou à la reconstitution "d'un vernis crémonais". Ces approches n'avaient comme objectif que de produire un vernis d'une apparence similaire à celui des vernis crémonais. Cette démarche empirique, fondée sur une appréciation subjective de la similitude visuelle avec des vernis anciens, atteint vite ses limites du point de vue de la caractérisation et ne permet pas de tirer de conclusions sur la nature physico-chimique de ces vernis historiques. Or, aujourd'hui, ceux-ci sont devenus si mythiques et l'objet de tant de spéculations quant à leur composition et leur structure, qu'il n'était plus possible de faire l'économie d'une recherche de fond afin d'asseoir les connaissances sur un ensemble de données fiables. Ce premier travail académique, réalisé dans le cadre d'un doctorat, voulait non seulement réunir un ensemble de savoirs épars relevant de divers horizons : de l'histoire des sciences et des techniques, de l'histoire de l'art, de la tradition organologique, de l'archéométrie, mais également les mettre en perspective de résultats analytiques, obtenus avec les techniques les plus performantes.

Ainsi, nous avons dans un premier temps discuté des aspects sociaux-culturels, des questions terminologiques, des valeurs patrimoniales de l'instrument de musique et de la place du vernis dans l'acception de ces valeurs, de la notion de "verniss original", etc. Puis nous avons réuni les informations issues des différents types de sources historiques, que les textes analysés soient contemporains à la période de notre étude ou postérieurs à celle-ci, comme, par exemple, toutes les publications relatives aux "verniss anciens" et les hypothèses avancées sur leur composition. A cela s'ajoutent quelques éléments iconographiques rassemblés au cours de ce dépouillement de documents d'archives, de traités et de recettes anciennes de verniss... Ces différents éléments indiquent une connaissance incomplète des techniques de vernissage anciennes, et **qu'une compréhension globale et cohérente du sujet n'est pas possible sur la base de ces seuls éléments historiques. Il était donc nécessaire, dans un deuxième temps, de procéder à l'étude matérielle des œuvres en s'appuyant sur un ensemble d'investigations** physico-chimiques des verniss d'instruments de musique anciens. Les premières analyses chimiques de ces verniss remontent aux années 1940, toutefois

l'étude bibliographique indique que seuls les vernis crémonais ont été analysés avec une certaine représentativité. De surcroît, ces analyses sont principalement limitées à l'analyse des composés inorganiques. La fraction organique n'est pas caractérisée, quant à la structure stratigraphique, elle est difficile à interpréter. Ces résultats parfois contradictoires peuvent s'expliquer par **l'absence d'une méthode analytique éprouvée**, compatible avec l'épaisseur des strates de vernis et la quantité de matière disponible. Elle pêche également par la non représentativité des analyses réalisées. En effet, en raison de la nature complexe et hétérogène de ces matériaux et des possibles interventions de restaurations ou modifications ultérieures, une analyse individuelle peut conduire à des résultats erronés.

Nous avons donc établi **une méthodologie d'analyse physico-chimique** dédiée à la caractérisation la plus complète possible des vernis anciens d'instruments de musique, c'est-à-dire autorisant l'obtention d'informations à la fois sur la structure stratigraphique et sur la composition organique et inorganique de chacune des strates de vernis. Nous avons proposé une séquence de techniques d'analyses, privilégiant les techniques *in situ* et non destructives, et optimisant la quantité d'informations obtenues par rapport à celle de matière prélevée. Nous avons contribué à certains développements expérimentaux pour évaluer l'application de nouvelles techniques d'analyse à notre objet d'étude. Cette méthodologie d'analyse est suffisamment générale pour être appliquée à d'autres types de finitions (glacis, surfaces cirées, huilées, etc.) et d'objets (meubler, sculpture, etc.).

Ensuite, nous avons appliqué cette méthodologie à un **large corpus de vernis** d'instruments : **soixante-dix instruments** de collections muséales européennes, en premier lieu celle du Musée de la musique de Paris. Il a ainsi pu être montré que les vernis étudiés comportent une ou deux strates. Lorsqu'une strate sous-jacente est présente, elle est à base d'huile siccative ou d'une matière protéique, par exemple une colle animale. La strate de surface est très souvent un vernis gras, mélange d'huile siccative avec une résine de Pinacée, et plus rarement, de gomme-laque. Cette adjonction d'une résine –commune en Europe– à une huile est la base de nombreuses recettes de vernis contemporaines des instruments étudiés. Un tel vernis y est parfois appelé vernis d'ambre. Des pigments jaune (orpiment) ou rouges (oxydes de fer, vermillon, laque de cochenille), semblables à ceux utilisés par les peintres, ont été décelés –et dans certains cas, caractérisés– dans la strate de surface des vernis d'une dizaine d'instruments. Par leur composition et leur concentration pigmentaire, ces

derniers vernis sont à **rapprocher des glacis en peinture de chevalet**. Ils témoignent de l'intention des luthiers (en particulier d'Antonio Stradivari) de colorer leurs instruments lors du vernissage et de conférer ainsi au vernis un rôle primordial dans l'apparence visuelle de l'instrument, voire dans l'évaluation subjective globale, intermodale (vision/audition) de l'instrument : la perception visuelle de l'instrument pourrait avoir une influence sur les impressions auditives, musicales, esthétiques classiquement associées à l'instrument de musique.

Perspectives

Les disciplines que recoupe cette étude des vernis d'instrument de musique anciens sont nombreuses. C'est un travail interdisciplinaire qui, pour progresser, s'appuie sur les travaux relevant de l'histoire des techniques, de la chimie analytique, de l'optique, de l'organologie, de la lutherie (expertise), de la conservation-restauration, des sciences de la conservation (*conservation science*), de la muséographie, etc. Il a été accompli au terme de multiples collaborations avec les spécialistes de chacun de ces domaines. Les connaissances nouvelles qui en ont résulté trouveront sans aucun doute un écho et des prolongements dans chacune de ces disciplines.

Grâce à ce travail, nous disposons à présent d'une méthodologie générale pour l'étude des vernis anciens et une meilleure compréhension de l'histoire des techniques de vernissage. Bien que le nombre d'artefacts étudiés soit le plus important de tous les travaux jamais menés sur le sujet, il ne suffit pas à décrire les pratiques et les éventuelles spécificités d'un atelier, d'une école de lutherie, ou d'une zone géographique. Les résultats présentés ne donnent qu'une illustration des potentialités de cette nouvelle méthodologie. Elle trouvera son accomplissement après son application à **un nombre statistiquement significatif d'artefacts**.

Les développements technologiques à venir vont faciliter les caractérisations par des méthodes *in situ* et non destructives (citons par exemple les spectrométries de fluorescence et Raman, ainsi que la Tomographie Optique Cohérente). Les méthodes d'analyse de prélèvements devraient rendre possibles l'identification des composés présents à l'état de traces, en particulier dans la fraction organique.

Nous pouvons identifier des matériaux présents dans les vernis, et déduire certains procédés d'élaboration par l'observation de la structure stratigraphique. Mais il reste à définir les gestes d'application des vernis (liés entre autres à la viscosité des substances

filmogènes, à la nature et à la proportion de solvants volatils incorporés) sur les instruments. Pour cela, **une démarche expérimentale de reconstitution pratique de vernis** devra être menée, en parallèle de nouveaux développements des techniques analytiques.

Les propriétés optiques et **l'apparence visuelle des vernis et bois vernis de lutherie** constituent un champ de recherches futures particulièrement prometteur, même si les expérimentations présentées dans ce travail n'en sont que des ébauches. Les phénomènes optiques et visuels observés sont encore à élucider, mais suggèrent des perspectives intéressantes pour leur modélisation et leur re-création. Une étude colorimétrique et de la diffusion lumineuse en fonction de la nature et de la concentration des pigments pourrait permettre d'estimer l'aspect visuel original des vernis colorés. Au cours du temps, le rendu visuel a pu être modifié par les changements de couleur et d'indices de réfraction des liants, et la possible décoloration des pigments laqués.

Pour ces instruments anciens, en particulier ceux conservés dans des collections patrimoniales, la caractérisation de la composition chimique des vernis a une incidence sur la conservation-restauration et la muséographie. Ainsi, il semble pertinent de poursuivre sur l'étude des sensibilités des vernis à l'huile, avec ou sans matières colorantes, aux différents types de nettoyage et aux conditions environnementales d'exposition et de conservation des objets. Les premières investigations, portant sur la modification des vernis lors du jeu musical devraient être poursuivies, afin d'établir des protocoles adaptés qui permettent de jouer l'instrument sans altérer la qualité de son vernis.

Les résultats obtenus et les nombreuses perspectives qu'ils ouvrent, illustrent la richesse de ce sujet. Le caractère exceptionnel de certains vernis d'instruments, qui a contribué à répandre le mythe d'un secret perdu et d'un ingrédient exceptionnel, est maintenant expliqué essentiellement par la qualité technique, de la conception à la réalisation, en passant par celle du geste du luthier dans l'application du vernis. Les ingrédients introduits pour créer un effet visuel saisissant sont somme toute assez communs, mais le vernis reste un des témoignages les plus évidents de l'intention esthétique du luthier. Toutefois cette couche fragile a subie la marque du temps dans sa composition, sa structure et son aspect, et les vernis usés ont parfois été tamponnés ou

restaurés considérablement. L'institution patrimoniale est confrontée à des compromis difficiles, entre conserver la matière originale dans toutes ses dimensions, restituer l'intention esthétique voulue par le luthier, et permettre le jeu musical. Il n'est certes pas de la responsabilité des scientifiques de décider mais les connaissances qu'ils apportent sont indispensables dans les processus de décision.

Références bibliographiques

Les références sont présentées par ordre alphabétique du nom du premier auteur et par année de publication.

[Adriaens 2005]

Adriaens A., Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* (2005) **60**, pp. 1503-1516.

[Alain 1939]

Alain, Concours de violons. *In: Préliminaires à l'esthétique.* (1939), Gallimard, Paris, pp. 12-13.

[Amman 1568]

Amman J., Sachs H., *Eygentliche Beschreibung Aller Stände auff Erden* (1568), réédition en fac-simile de 1884 de celle de 1568, Georg Hirth, Munich.

[anonyme 1724]

Anonyme, *Secrets concernant les arts et les métiers*, nouvelle édition considérablement augmentée (1724), C. Ferrand, Rouen.

[anonyme 1880a]

Anonyme, The violin: its Construction and Perfection. *The popular science monthly* (1880), July, 1880, pp. 423-424.

[anonyme 1880b]

Anonyme, Miscellaneous Concerts, Intelligence, &c. *The Musical Times and Singing Class Circular* (1880), 21, March 1st, 1880, pp. 131-134.

[Arakelian 1981]

Arakelian S., *Le Violon : préceptes et notices d'un luthier : mon vernis à base de myrrhe* (1981), Das Musikinstrument, Frankfurt am Main.

[Armenini 1586]

Armenini G. B., Gorreri M., *De'veri precetti della pittura* (1586), réédition de 1988 de l'édition de 1586 à Ravenne, Einaudi, Turin.

[Baese 1985]

Baese G., *Classic Italian violin varnish* (1985), Baese, Geary, Fort Collins, CO.

[Baese 1986]

Baese G., Classic Italian violin varnish. *Journal of the Violin Society of America* (1986) **8**, 3, pp. 49-75.

[Baese 1996]

Baese G., Super sleuth of varnish. *The Strad* (1996), 107, 1275, pp. 714-719.

[Baese 2001]

Baese G., The optical properties of wood. *Journal of the Violin Society of America* (2001) **27**, 3, pp. 57-71.

[Barlow 1988a]

Barlow C. Y., Edwards P. P., Millward G. R., Raphael R. A., Rubio D. J., Wood treatment used in Cremonese instruments. *Nature* (1988) **332**, 24, pp. 313.

[Barlow 1988b]

Barlow C. Y., Woodhouse J., Of old wood and varnish: peering into the can of worms. *Tiverton Violin Conference* (1988), Tiverton, pp. 1-17.

[Barlow 1989a]

Barlow C. Y., Woodhouse J., Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope. Part I. *The Strad* (1989), 100, 1187, pp. 195-197.

[Barlow 1989b]

Barlow C. Y., Woodhouse J., Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope. Part II. *The Strad* (1989), 100, 1188, pp. 275-278.

[Barlow 1989c]

Barlow C. Y., Woodhouse J., Of old wood and varnish: peering into the can of worms. *Journal of the Catgut Acoustical Society* (1989) **1**, 4 (series II), pp. 2-9.

[Barlow 1990]

Barlow C. Y., Woodhouse J., Bordered pits in spruce from old Italian violins. *Journal of Microscopy* (1990) **160**, 2, pp. 203-211.

[Barlow 2008]

Barlow C. Y., Chemical and Microstructural studies of violins. *Le bois : instrument du patrimoine musical* (2008), Paris, pp. 58-68.

[Bartoll 2008]

Bartoll J., Hahn O., Schade U., Application of Synchrotron Infrared Radiation in the Study of Organic Coatings in Cross-Sections. *Studies in Conservation* (2008) **53**, 1, pp. 1-8.

[Berrie 2008]

Berrie B. H., Vernis et peinture : des similitudes. In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs. Vaiedelich S. (sous la dir. de) (2008), Cité de la musique, Paris, pp. 35-41.

[Bertrand 2007]

Bertrand L., Synchrotron imaging for archaeology, art history, conservation and paleontology. In: Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage, vol. 2. Creagh D. C. (sous la dir. de) (2007), Elsevier Science, pp. 97-114.

[Bletschacher 1985]

Bletschacher R., L'émigration des facteurs de la vallée de la Lech. In: La facture instrumentale européenne : suprématies nationales et enrichissement mutuel. (1985), Musée Instrumental du Conservatoire national supérieur de Musique de Paris, Paris, pp. 20-26.

[Bonaduce 2004]

Bonaduce I., Colombini M. P., Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography–mass spectrometry and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry procedures. *Journal of Chromatography A* (2004) **1028**, pp. 297-306.

[Bonanni 1720]

Bonanni F., Trattato sopra la vernice detta comunente cinese (1720), réédition en fac-simile de 1994 de l'édition de 1720, Turrin, Cremona.

[Bordas Ibáñez 2004]

Bordas Ibáñez C., Du violero au guitarrero : l'activité de la corporation des violeros de Madrid (ca. 1577-ca. 1801). In: Aux origines de la guitare : la vihuela de mano. Dugot J. (sous la dir. de) (2004), Cité de la musique, Paris, pp. 29-40. (Les cahiers du musée de la musique, vol. 5).

[Brown 1969]

Brown C. M., New Documents concerning Andrea Mantegna and a Note regarding 'Jeronimus de Conradis pictor'. *The Burlington Magazine* (1969) **111**, 798, pp. 538+541-544.

[Brown 1982]

Brown C. M., *In: Isabella d'Este and Lorenzo da Pavia*. (1982), Droz, Genève, pp. 149-150.

[Bucur 1992]

Bucur V., La structure anatomique du bois d'érable ondé. *Revue Forestière Française* (1992) **XLIV**, num. spécial, pp. 3-8.

[Buonanni 1723]

Buonanni F., Traité des vernis où l'on donne la manière d'en composer un qui ressemble parfaitement à celui de la Chine, et plusieurs autres qui concernent la peinture, la dorure, la gravure à l'eau-forte, etc (1723), L. d'Houry, Paris.

[Burckle 2003]

Burckle L., Grissino-Mayer H. D., Stradivari, violins, tree rings, and the Maunder Minimum: a hypothesis. *Dendrochronologia* (2003) **21**, 1, pp. 41-45.

[Burgio 2001]

Burgio L., Clark R. J. H., Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy* (2001) **57**, pp. 1491-1521.

[Burwell 1958]

Burwell E., Thurston D., Miss Mary Burwell's Instruction Book for the Lute. *The Galpin Society Journal* (1958) **11**, May, 1958, pp. 3-62.

[Burwell 1977]

Burwell E., Dugot J., Le traité de luth de Miss Mary Burwell. *Musique ancienne* (1977), 1, pp. 73-81.

[Cappitelli 2002]

Cappitelli F., Learner T., Chiantore O., An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2002) **63**, pp. 339-348.

[Cartoni 2003]

Cartoni G., Russo M. V., Spinelli F., Talarico F., Characterisation of fresh and aged terpenic resins by micro-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI-XVII centuries paintings. *Annali di Chimica (Rome)* (2003) **93**, pp. 849-861.

[Caruso 2007]

Caruso F., Orecchio S., Cicero M. G., Di Stefano C., Gas chromatography-mass spectrometry characterization of the varnish and glue of an ancient 18th century double bass. *Journal of Chromatography A* (2007) **1147**, pp. 206-212.

[Cennini]

Cennini C., *Il libro dell'arte*, commentato e annotato da Franco Brunello con una introduzione di Licisco Macagnato, 1971, N. Pozza, Vincenza.

[Chiavari 2007]

Chiavari G., Marin E., Montalbani S., Ragazzi R., Contributo della pirolisi analitica on-line con gascromatografia/spettrometria di massa (Py-GC-MS) per la caratterizzazione delle vernici liutarie. *Lo Stato dell'Arte* 5 (2007), Cremona, Italia, pp. 181-191.

[Chiavari 2008]

Chiavari G., Montalbani S., Otero V., Characterisation of varnishes used in violins by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry* (2008) **22**, pp. 3711-3718.

[Clementi 2006]

Clementi C., Miliani C., Romani A., Favaro G., *In situ* fluorimetry: A powerful non-invasive diagnostic technique for natural dyes used in artefacts Part I. Spectral characterization of orcein

in solution, on silk and wool laboratory-standards and a fragment of Renaissance tapestry. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy* (2006) **64**, pp. 906-912.

[Clementi 2008]

Clementi C., Doherty B., Gentili P. L., Miliani C., Romani A., Brunetti B. G., Sgamellotti A., Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Applied Physics A* (2008) **92**, 1, pp. 25-33.

[Cohn 1978]

Cohn J. R., Emmett E. A., The excretion of trace metals in human sweat. *Annals of clinical and laboratory science* (1978) **8**, 4, pp. 270-275.

[Colombini 2003]

Colombini M. P., Bonaduce I., Gautier G., Molecular pattern recognition of fresh and aged shellac. *Chromatographia* (2003) **58**, 5/6, pp. 357-364.

[Colombo 1997]

Colombo L., *Antiche vernici per liuteria : ricerche storiche* (1997), Turris, Cremona.

[Comelli 2004]

Comelli D., D'Andrea C., Valentini G., Cubeddu R., Colombo C., Toniolo L., Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for nondestructive analysis of works of art. *Applied Optics* (2004) **43**, 10, pp. 2175-2183.

[Condax 1966]

Condax L. M., Violin varnishes created by two prominent authors, George Fry and Joseph Michelman; their comparison to the Old Masters. *Catgut Acoustical Society Newsletter* (1966), 6, pp. 7-11.

[Condax 1968]

Condax L. M., Examination of the ground layer of the Italian violin varnish. *Catgut Acoustical Society Newsletter* (1968), 10, pp. 12-13.

[Condax 1970]

Condax L. M. (1970). Final summary report of violin varnish research project. Vol. 37, pp. 27 pages. Mellon Institute, Pittsburgh, USA.

[Condax 1982]

Condax L. M., Final summary report of violin varnish research project. *Catgut Acoustical Society Newsletter* (1982), 37, pp. 31-36.

[Corbeil 2004]

Corbeil M.-C., Applications of X-ray Diffraction in Conservation Science and Archaeometry. *Advances in X-ray Analysis* (2004) **47**, pp. 18-29.

[Cotte 2008]

Cotte M., Susini J., Solé V. A., Taniguchi Y., Chillida J., Checroun E., Walter P., Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2008) **23**, 6, pp. 820-828.

[de Bruyn 2008]

de Bruyn V., Détérioration et altérations des revêtements transparents sur les instruments de musique *In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*. Vaiedelich S. (sous la dir. de) (2008), Cité de la musique, Paris, pp. 82-86.

[de Bruyn-Ouboter 2004]

de Bruyn-Ouboter V., Veränderungen und Schäden, transparenter Überzüge auf Musikinstrumenten. *In: Studien zur Erhaltung von Musikinstrumenten*. Hellwig F. (sous la dir. de) (2004), Köln, pp. 150-235.

[de la Rie 1982]

de la Rie E. R., Fluorescence of paint and varnish layers (parts 1-3). *Studies in Conservation* (1982) **27**, pp. 1-7, 65-69, 102-108.

[de Mayerne ca.1620]

de Mayerne T. T., *Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium* présenté M. Faidutti et Camille Versini (ca. 1620), édition de 1977 du manuscrit, Audin, Lyon.

[Deming Glinsman 2004]

Deming Glinsman L., The Application of X-ray Fluorescence Spectrometry to the Study of Museum Objects. Ph.D. thesis (2004), Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, Amsterdam.

[Denis 2006]

Denis F., *Traité de lutherie : les petites raisons des arts et du violon en particulier* (2006), ALADFI.

[Derieux 2001]

Derieux A., Rochut S., Papillon M.-C., Pepe C., Identification des colles protéiques présentes dans les œuvres d'art par couplage CG/SM à trappe d'ions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris - Series IIC - Chemistry* (2001) **4**, 4, pp. 295-300.

[Derrick 1992]

Derrick M. R., Stulik D. C., Landry J. M., Bouffard S. P., Furniture Finish Layer Identification by Infrared Linear Mapping Microspectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation* (1992) **31**, 2, pp. 225-236.

[Derrick 1999]

Derrick M. R., Stulik D., Landry J. M., *Infrared spectroscopy in conservation science* (1999), The Getty Conservation Institute, Los Angeles (Scientific Tools for Conservation Series).

[Dillmann 2007]

Dillmann P., L'Héritier M., Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. *Journal of Archaeological Science* (2007) **34**, 11, pp. 1810-1823.

[Dilworth 1984]

Dilworth J., The real thing. *The Strad* (1984), 95, 1131, pp. 437-438.

[Dugot 2009]

Dugot J. (2009). communication personnelle.

[Fabbri 2001a]

Fabbri M., Picollo M., Porcinai S., Bacci M., Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A Noninvasive Technique for Remote Analysis of Painted Layers. Part I: Technical Setup. *Applied Spectroscopy* (2001) **55**, 4, pp. 420-427.

[Fabbri 2001b]

Fabbri M., Picollo M., Porcinai S., Bacci M., Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A Noninvasive Technique for Remote Analysis of Painted Layers. Part II: Statistical Analysis of Spectra. *Applied Spectroscopy* (2001) **55**, 4, pp. 428-433.

[Falletti 2001]

Falletti F., Meucci R., Rossi Rognoni G., Violino, Stradivari, Cremona 1716. In: *La musica e i suoi strumenti : La Collezione Granducale del Conservatorio Cherubini*. (2001), Giunti, Firenze, pp. 136-138.

[Fontana 1999]

Fontana E., Hellwig F., Martius K., *Historische Lacke und Beizen auf Musikinstrumenten in deutschsprachigen Quellen bis 1900* (1999), Verlag des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg (Veröffentlichung des Instituts für Kunsttechnik und Konservierung im Germanischen Nationalmuseum).

[Fry 1904]

Fry G., Italian violin varnish (1904), réédition de 1981, Virtuoso Publ., Cape Coral.

[Fryxell 1984]

Fryxell R. E., Did early makers use mineral additives in varnish ? *Catgut Acoustical Society Newsletter* (1984), 41, pp. 18-19.

[Fulton 1968]

Fulton W. M., Propolis violin varnish (1968), 47 p.

[Fulton 1988]

Fulton W. M., Turpentine violin varnish (1988), 103 p.

[Gallay 1869]

Gallay J., Les luthiers italiens aux 17e et 18e siècles suivi de notes sur les maîtres des diverses écoles (1869), Académie des Bibliophiles, Paris.

[Garside 2003]

Garside P., Wyeth P., Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. *Studies in Conservation* (2003) **48**, 4, pp. 269-275.

[Gerber]

Gerber F., Cochineal and the Insect Dyes, Ormond Beach, Florida.

[Gétreau 2001]

Gétreau F., L'image du faiseur d'instruments de musique à la Renaissance. *In: Imago Musicae XVI/XVII 1999/2000*. Seebass T. (sous la dir. de) (2001), Libreria Musicale Italiana, Lucca, pp. 117-136.

[Gétreau 2009]

Gétreau F., Représenter l'instrument de musique et la musique notée. *In: Voir la musique, Les sujets musicaux dans les œuvres d'art du XVIe au XXe siècle*. (2009), CNRS, Paris, pp. 55-71.

[Gheroldi 1995]

Gheroldi V., Le vernici al principio del settencento, studi sul trattato di Filippo Bonanni (1995), Cremona books, Cremona.

[Gheroldi 1999]

Gheroldi V., Colombo L., Varnishes and very curious secrets. Cremona 1747 (1999), Cremona books, Cremona.

[Gille 1978]

Gille B., Prolégomènes à une histoire des techniques. *In: Histoire des Techniques*. Gille B. (sous la dir. de) (1978), Encyclopédie de la Pléiade, Gallimard, Paris, pp. 3-118.

[Gonzalez 2007]

Gonzalez C., La vihuela E.0748 del musée de la Musique de Paris. *In: Estudios sobre la vihuela*. Gonzalez C. (sous la dir. de) (2007), Sociedad de la vihuela, Madrid, pp. 97-111.

[Greilsamer 1908]

Greilsamer L., Le vernis à Crémone : étude historique et critique (1908), Société française d'imprimerie et de librairie, Paris, 175 p.

[Greiner 2009]

Greiner P., Shine on. *The Strad* (2009), 120, 1430, pp. 38-40.

[Guidotti 1784]

Guidotti A. M. A., Metodo facil performare qualunque sia sorte di vernici: della Cina, e del Giappone : pratico in Francia, ed in Inghilterra : secondo gli sperimenti di accreditati professori (1784), Presso G. Marsoner, Rimini.

[Hackert 1788]

Hackert F., Lettera a sua Eccellenza il Sig. Cavaliere Hamilton inviato Extraordinario e Ministro Plenip. di S. M. Britannica alla corte della due Sicilie cavaliere dell'insigne ordine del bagno & c. di Filippo Hackert sull'uso della vernice nella pittura (1788), 2e éd., Estamperia Badueliana, Perugia.

[Hart 1875]

Hart G., The violin: Its famous makers and their imitators (1875), réédition de 1884 de la première édition de 1875, Dulau, London.

[Haweis 1909]

Haweis H. R., *In: Memories of a Musical Life.* (1909), Carl Fischer, New York, pp. 57-58.

[Helwig 2007]

Helwig K., Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic. *In: Artists' Pigments.* Berrie B. H. (sous la dir. de) (2007), National Gallery of Art, Washington, Archetype Publ., pp. 39-109. vol. 4).

[Hill 1902]

Hill W. H., Hill A. F., Hill A. E., Antonio Stradivari, his life and work (1644-1737) (1902), W.E. Hill & Sons, London.

[Honeyman 1893]

Honeyman W. C., Amber varnish - A collection of theories and facts. *In: The violin - how to choose one.* (1893), E. Köhler & Son, Edinburgh, pp. 20-28.

[Hornot 1778]

Hornot A. (dit Déjean), Traité raisonné de la distillation, ou la distillation réduite en principes (1778), 4e éd. (1e édition 1753 : Traité de la distillation des liqueurs, ou, La distillation réduite en principes), Guillin, Saugrain, J., Bailly, Paris, 363 p.

[Janssens 2004]

Janssens K., Van Grieken R. (sous la dir. de), Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials (2004), Elsevier (Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XLII).

[Julesz 1978]

Julesz B., Global stereopsis: Cooperative phenomena in stereoscopic depth perception. *In: Perception.* Held R. (sous la dir. de) (1978), Springer-Verlag, Berlin, pp. 215-256. (Handbook of sensory physiology, vol. VIII).

[Jurgens 1974]

Jurgens M., Documents du minutier central concernant l'histoire de la musique (1600-1650) (1974), La documentation française, Paris.

[Király 1994a]

Király P., Some new facts about Vendelio Venere. *The Lute (the Journal of the Lute Society)* (1994) **34**, pp. 26-32.

[Király 1994b]

Király P., Some new facts about Vendelio Venere: errata in the Lute 1994. *The Lute (the Journal of the Lute Society)* (1994) **35**, pp. 73-75.

[Kirby 1996]

Kirby J., White R., The Identification of Red Lake Pigment Dyestuffs and a Discussion of their Use. *The National Gallery Technical Bulletin* (1996) **17**, 1, pp. 56-80.

[Kirby 2005]

Kirby J., Spring M., Higgitt C., The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate. *The National Gallery Technical Bulletin* (2005) **26**, 1, pp. 71-87.

[Klein 1989]

Klein P., Dendrochronological analysis of European string instruments. *CIMCIM Newsletter* (1989) **14**, pp. 37-41.

[Klein 1996]

Klein P., Jahrringanalytische Untersuchungen an Saiteninstrumenten. *In: Leopold Widhalm und der Nürnberger Lauten- und Geigenbau im 18. Jahrhundert.* Martius K. (sous la dir. de) (1996), Erwin Bochinsky, Frankfurt am Main, pp. 104-106.

[Knopf 1979]

Knopf E., Der Cremoneser Lack : eine Studie über Geigenlack-Untersuchungen (1979), Das Musikinstrument, Frankfurt am Main.

[Korte 1993]

Korte E. H., Staat H., Infrared reflection studies of historical varnishes. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* (1993), **347**, pp. 454-457.

[Lacombe 1789]

Lacombe J. (1789). Peintre-Vernisseur (Art du). In *Encyclopédie méthodique*, Vol. Arts et Métiers mécaniques, tome 6, pp. 239-257. Panckoucke, Charles-Joseph, Paris.

[Latour 2007]

Latour G., Les couches picturales stratifiées: analyse et modélisation de l'aspect visuel (2007), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.

[Laulhère 2008]

Laulhère A., Chitto' G., Whitney W., Laulhère J.-P., Le séchage du vernis par une sous-couche minérale. *In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs.* Vaiedelich S. (sous la dir. de) (2008), Cité de la musique, Paris, pp. 87-88.

[Le Conte 2007]

Le Conte S., Vaiedelich S., A Wood Viscoelasticity Measurement Technique and Applications to Musical Instruments: First results. *Journal of the violin Society of America : VSA papers* (2007) **21**, 1, pp. 112-118.

[Le Hô 2009]

Le Hô A.-S. (2009). communication personnelle.

[Le Pileur d'Apligny 1779]

Le Pileur d'Apligny P.-A., *Traité des couleurs matérielles et de la manière de colorer, relativement aux différents Arts & Métiers* (1779), réédition de 1973 de celle de Paris, 1779, Minkoff, Paris.

[Lee 1951]

Lee R. L., American Cochineal in European Commerce, 1526-1625. *The Journal of Modern History* (1951) **23**, 3, pp. 205-224.

[Lesure 1954]

Lesure F., La Facture Instrumentale à Paris au Seizième Siècle *The Galpin Society Journal* (1954) **7**, April, pp. 11-52.

[Lesure 1958]

Lesure F., L'épître musical de Philibert Jambe de fer : 1556 (1958), Société de Musique d'autrefois, Neuilly-sur-Seine (Annales musicologiques).

[Liang 2005]

Liang H., En-face optical coherence tomography - a novel application of non-invasive imaging to art conservation. *Optics express* (2005) **13**, 16, pp. 6133-6144.

[Mace 1676]

Mace T., 'What Colour best', 'An especial Note concerning cleansing off Old Glew or New' in Chap. III. *In: Musick's monument.* (1676), Radcliffe, T., Thompson N., Londres, pp. 49-59.

[Mailand 1859]

Mailand E., Découverte des anciens vernis italiens employés pour les instruments à cordes et à archets (1859), C. Lahure & Cie, 171 p.

[Mallécol 2001]

Mallécol J., Gonon L., Lemaire J., Gardette J.-L., Long-term behavior of oil-based varnishes and paints 4. Influence of film thickness on the photooxidation. *Polymer Degradation and Stability* (2001) 72, pp. 191-197.

[Marschner 2005]

Marschner S. R., Westin S. H., Arbree A., Moon J. T., Measuring and modeling the appearance of finished wood. *ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH Proceedings)* (2005), pp. 727-734.

[Matthew 2008]

Matthew L. C., Le vernis dans les boutiques des marchands de couleurs vénitiens. *In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*. Vaiedelich S. (sous la dir. de) (2008), Cité de la musique, Paris, pp. 22-25.

[Meilunas 1990]

Meilunas R. J., Bentsen J. G., Steinberg A., Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. *Studies in Conservation* (1990) 35, 1, pp. 33-51.

[Merrifield 1849]

Merrifield M., Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting, original textes with English translations two volumes bounds as one (1849), réédition de 1999 de l'édition originale, Murray, London, 1849, Dover publications, Mineola, New-York.

[Meucci 2008]

Meucci R., Strumentaio - Il costruttore di strumenti musicali nella tradizione occidentale (2008), Marsilio, Venezia (Mesteri d'Arte).

[Meyer 1992]

Meyer F., Oil, Spirit, Amber and Wine. *The Strad* (1992), 103, 1223, pp. 250-252.

[Meyer 1995]

Meyer F., Surface Coatings of Stringed Musical Instruments as Represented in Historical Sources and in Chemical Analysis. *Dartington Violin Conference* (1995), East Devon College, 1995, pp. 29-42.

[Meyer 1996]

Meyer F., letter to Mr Dugot, Musée de la musique (lettre), Mars 1996.

[Meyer 2006]

Meyer F., La tradition allemande au XIXe siècle : recettes anciennes et reconstitutions expérimentales. *Journée d'étude: les vernis de violon* (2006), Paris, 17 juin 2006, pp. 12-24.

[Michelman 1946]

Michelman J., Violin varnish : a plausible re-creation of the varnish used by the italian violin makers between the years 1550 and 1750 A.D. (1946), Michelman, Joseph, Cincinnati, USA.

[Michelman 1948a]

Michelman J., Confirmatory analysis of the "lost" Italian varnish. *Science* (1948), 107, 2791, pp. 679.

[Michelman 1948b]

Michelman J., Confirmatory evidence of the rediscovery of the "lost" Italian varnish. *American Paint Journal* (1948) Feb. 16, pp. 62-74.

[Michelman 1949]

Michelman J., Analysis of a varnish used by Stradivarius. *Journal of the Franklin Institute* (1949) 247, pp. 569-571.

[Michelman 1950a]

Michelman J., Composition of old Italian varnishes. *Organic Finishing* (1950) **11**, 5, pp. 22-23.

[Michelman 1950b]

Michelman J., Additional confirmatory evidence of the rediscovery of the old Italian varnish. *Science* (1950), 112, 2908, pp. 337-338.

[Michelman 1967]

Michelman J., Queer element in the old Italian varnish. *The Strad* (1967), 78, pp. 297-301.

[Millant 1979]

Millant R., Millant M., Manuel pratique de lutherie (1979), Les amis de la musique, Bruxelles.

[Mills 1994]

Mills J. S., White R., Analysis in Practice. *In: The organic chemistry of museum objects.* (1994), Butterworth Heinemann, Oxford, pp. 169-195.

[Moens 1985]

Moens K., La facture de violon. *In: La facture instrumentale européenne : suprématies nationales et enrichissement mutuel.* Gétreau F. (sous la dir. de) (1985), Musée Instrumental du Conservatoire national supérieur de Musique de Paris, Paris, pp. 27-34.

[Mordret 1898]

Mordret L., Les violons de Crémone (1898), L. Wolf, Rouen, 34 p.

[Nagyvary 1988a]

Nagyvary J., The chemistry of a Stradivarius. *Chemical & Engineering News* (1988) **66**, 21, pp. 24-31.

[Nagyvary 1988b]

Nagyvary J., Ehrman J. M., The composite nature of the antique Italian varnish. *Naturwissenschaften* (1988) **75**, 10, pp. 513-515.

[Nagyvary 1993]

Nagyvary J., Entzifferung des Stradivari-Tones und allgemeine Geigenforschung in Texas. *Das Musikinstrument* (1993), 42, 6/7, pp. 108-111.

[Nagyvary 1996]

Nagyvary J., Modern science and the classical violin - A view from academia. *The Chemical Intelligencer* (1996), 2, 1, pp. 24-31.

[Nagyvary 2005]

Nagyvary J., Investigating the secrets of the Stradivarius. *Education in Chemistry* (2005), 42, 4, pp. 96-98.

[Nagyvary 2006]

Nagyvary J., DiVerdi J. A., Owen N. L., Tolley H. D., Wood used by Stradivari and Guarneri. *Nature* (2006) **444**, 30 Novembre 2006, pp. 565.

[Nagyvary 2009]

Nagyvary J., Guillemette R. N., Spiegelman C. H., Mineral Preservatives in the Wood of Stradivari and Guarneri. *PLOS One* (2009) **4**, 1.

[Nevin 2008]

Nevin A., Cather S., Burnstock A., Anglos D., Analysis of Protein-Based Media Commonly Found in Paintings Using Synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Multivariate Statistical Analysis. *Applied Spectroscopy* (2008) **62**, 5, pp. 481.

[Nevin 2009]

Nevin A., Comelli D., Osticioli I., Toniolo L., Valentini G., Cubeddu R., Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), **395**, 7, pp. 2139-2149.

[Niederheitmann 1877]

Niederheitmann F., *Der altitalienische Lack. In: Cremona : eine Charakteristik der italienischen Geigenbauer und ihrer Instrumente.* Berr A. (sous la dir. de) (1877), F. Hofmeister, Frankfurt am Main, pp. 79-85.

[Osete-Cortina 2004]

Osete-Cortina L., Domenech-Carbo M. T., Mateo-Castro R., Gimeno-Atelantado J. V., Bosch-Reig F., Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography–mass spectrometry with combined derivatisation. *Journal of Chromatography A* (2004) **1024**, pp. 187-194.

[Padding]

Padding K., Coating system. <http://www.classicalvarnish.com/Coating%20System.html> (page consultée le 15 décembre 2007).

[Padding 2003]

Padding K., An attempt at explaining the illusory aspects of classical violin varnishes. *British violin making association newsletter* (2003), 33.

[Padding 2005]

Padding K., A rational look at the classical Italian coatings. *Journal of the Violin Society of America : VSA papers* (2005) **1**, 1, pp. 11-25.

[Padding 2007]

Padding K., The use of Ultra Violet Light Sources in Violin Making. *Journal of the Violin Society of America : VSA papers* (2007) **21**, 1, pp. 160-165.

[Pasqual 1999]

Pasqual S., Laux Maler (c.1485-1552). *Lute news (The Lute society magazine)* (1999), 51, pp. 5-15.

[Pastorova 1997]

Pastorova I., van der Berg K. J., Boon J. J., Verhoeven J. W., Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1997) **43**, pp. 41-57.

[Petit 1991]

Petit J., Valot H., *In: Glossaire des peintures et vernis.* (1991), SFIIC, ARAAFU, IFROA, Paris, pp. 123.

[Pierre 1893]

Pierre C., *Les facteurs d'instruments de musique, les luthiers et la facture instrumentale, précis historique* (1893), Sagot, Paris.

[Pohlmann 1982]

Pohlmann E., *Laute Theorbe Chitarrone Die Instrumente, ihre Musik und Literatur von 1500 bis zur Gegenwart.* *In:* (1982), Eres, Bremen, pp. 103.

[Polato 1985]

Polato P. L., *Liutai veneziani nei secoli XVI, XVII e XVIII: ricerca documentaria nell'Archivio di Stato di Venezia.* *Il Flauto Dolce* (1985), 12, pp. 6-15.

[Pollens 1987]

Pollens S., Historic lute and violin varnishes: 1500-1800. *Journal of the Violin Society of America* (1987) **8**, 2, pp. 31-40.

[Pollens 2009]

Pollens S., Recipe for success. *The Strad* (2009), 120, 1429, pp. 34-36.

[Pomet 1735]

Pomet P., *Histoire générale des drogues simples et composées, renfermant dans les trois classes des végétaux, des animaux et des minéraux tout ce qui est l'objet de la physique, de la chimie,*

de la pharmacie, & des arts les plus utiles à la société des hommes (1735), réédition de 1735 de celle de 1694, Ducastin, Paris, E. Ganeau & L.-E. Ganeau fils, Paris.

[Rampini 1995]

Rampini C., A new gloss on Strad's varnish. *The Strad* (1995), 106, 1259, pp. 279-281.

[Rault 2000]

Rault L., Les instruments de musique laqués. *In: La voix du dragon*. Rault L. (sous la dir. de) (2000), Cité de la musique, Paris, pp. 138-149.

[Reade 1872]

Reade C., Cremona fiddles from the "Pall Mall Gazette" (1872), Réédition de 1981 de l'édition de 1872, Kellow, S.A., Bridgewater, 65 p.

[Regazzi 1986]

Regazzi R., Il Manoscritto liutario di G.A. Marchi : Bologna 1786 (1986), Forni Editore, Bologna.

[Riegl 1903]

Riegl A., Le culte moderne des monuments (1903), Traduction de 1984 de l'édition originale de 1903, Editions du Seuil, Paris (Espaces, sous la dir. de Choay F.).

[Rivenc 2008]

Rivenc R., Phenix A., Singer B., Balcar N., L'élimination des vernis huile-résine. Première Partie : huile de lin et colophane. *In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*. Vaiedelich S. (sous la dir. de) (2008), Cité de la musique, Paris, pp. 89-101.

[Robinson 1954]

Robinson S., Robinson A. H., Chemical composition of sweat. *American Physiological Review* (1954) **34**, pp. 202-220.

[Robson 2007]

Robson J., Shining example. *The Strad* (2007), 118, 1411, pp. 60-64.

[Roelofs 1987]

Roelofs W. G. T., Karreman R. F. S., Hofenk de Graaf J. H., Research on the analysis of varnish mixtures as used on old bowed instruments: possibilities and limits. *ICOM Committee for Conservation 8th Triennial Meeting* (1987), Sydney, Australia, pp. 817-827.

[Sacconi 1972]

Sacconi S. F., I Segreti di Stradivari (1972), Libreria del convegno, Cremona.

[Savart 1819]

Savart F., *In: Mémoire sur la construction des instruments à cordes et à archet* (1819), Minkoff reprint, Genève, pp. 71-74.

[Scalarone 2001]

Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O., Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2001) **58-59**, pp. 503-512.

[Scalarone 2002]

Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O., Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2002) **64**, pp. 345-361.

[Scalarone 2003]

Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O., Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2003) **68-69**, pp. 115-136.

[Schmitt 2006]

Schmitt J.-F. (2006). communication personnelle.

[Sibire 1806]

Sibire S.-A., *La chélonomie ou le parfait luthier* (1806), Minkoff, Genève, réédition en facsimile de 1984 de celle de Weissenbruch, Brussels, 1823, pp. 70-73+93.

[Simonot 2002]

Simonot L., *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide*. Thèse de doctorat (2002), Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris.

[Smith 1980]

Smith D. A., *The Musical Instrument Inventory of Raymund Fugger*. *The Galpin Society Journal* (1980) **33**, pp. 36-44.

[Smith 2002]

Smith D. A., *A history of the lute from Antiquity to the Renaissance* (2002), The Lute Society of America, 389 p.

[Staat 1996]

Staat H., Seifert L., *Charakterisierung historischer Musikinstrumentenlacke am Beispiel der Nürnberger Geigenbauerfamilien Maussell und Widhalm*. In: *Leopold Widhalm und der Nürnberger Lauten- und Geigenbau im 18. Jahrhundert*. Martius K. (sous la dir. de) (1996), Erwin Bochinsky, Frankfurt am Main, pp. 107-112.

[Staat 2000]

Staat H., Seifert L., Von Bohlen A., *Detection of casting material on historical violins by infrared spectroscopy and total reflection X-ray fluorescence spectrometry*. *Analytical Letters* (2000) **33**, 5, pp. 953-962.

[Stradivari 1708]

Stradivari A., letter (lettre), Crémone, 12 août 1708.

[Tai 2007]

Tai B. H., *Stradivari's varnish: A review of Scientific Findings-Part I*. *Journal of the Violin Society of America: VSA papers* (2007) **21**, 1, pp. 119-144.

[Targowski 2004]

Targowski P., Rouba B., Wojtkowski M., Kowalczyk A., *Application of optical coherence tomography to non-destructive examination of museum objects*. *Studies in Conservation* (2004) **49**, pp. 107-114.

[Thoury 2007]

Thoury M., Elias M., Frigerio J.-M., Barthou C., *Nondestructive Varnish Identification by Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy*. *Applied Spectroscopy* (2007) **61**, pp. 1275-1282.

[Tolbecque 1903]

Tolbecque A., *L'art du luthier* (1903), Tolbecque, Auguste, Niort, France, 314 p.

[Topham 1998]

Topham J., McCormick D., *A Dendrochronological Investigation of British Stringed Instruments of the Violin Family*. *Journal of Archaeological Science* (1998) **25**, pp. 1149-1157.

[Topham 2000]

Topham J., McCormick D., *FOCUS: A Dendrochronological Investigation of Stringed Instruments of the Cremonese School (1666–1757) including “The Messiah” violin attributed to Antonio Stradivari*. *Journal of Archaeological Science* (2000) **27**, pp. 183-192.

[Tove 1974]

Tove P. A., Chu W. K., *Investigations of the elemental composition of violin finish and wood composition by ion backscattering*. *Catgut Acoustical Society Newsletter* (1974), 22, pp. 5-8.

[Tove 1980]

Tove P. A., Sigurd D., Petersson S., Ion backscattering and X-ray investigations of violin varnish and wood. *Nuclear Instruments & Methods* (1980) **168**, pp. 441-446.

[Townsend 1993]

Townsend J. H., The Refractive Index of 19th-Century Paint Media: A preliminary study. *ICOM Committee for Conservation* (1993), Vol. 2, pp. 586-592.

[Vaiedelich 2004]

Vaiedelich S., Vers une organologie scientifique et prospective : l'exemple des deux vihuelas parisiennes. In: *Aux origines de la guitare : la vihuela de mano*. Dugot J. (sous la dir. de) (2004), Cité de la musique, Paris, pp. 74-82. (les cahiers du musée de la musique, vol. 5).

[Vaiedelich 2008]

Vaiedelich S., Echard J.-P. (sous la dir. de), De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs (2008), Cité de la musique, Paris (Les cahiers du musée de la musique, vol. 9).

[Valdrighi 1884]

Valdrighi L.-F., *Nomocheliurgografia Antica e Moderna* (1884), réédition en fac-simile de 1967 de celle de Modena, 1884, Forni Editore, Bologna, 267 p.

[van der Berg 2000]

van den Berg K. J., Boon J. J., Pastorova I., Spetter L. F. M., Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings. *Journal of Mass Spectrometry* (2000) **35**, pp. 512-533.

[Vandenabeele 2007]

Vandenabeele P., Edwards H. G. M., Moens L., A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. *Chemical reviews* (2007) **107**, 3, pp. 675-686.

[Vernis 2003]

Vernis. In *Le Petit Robert* (2003). Vol. 1, pp. 2758.

[von Bohlen 1996]

von Bohlen A., Meyer F., Arsen und Blei im Geigenlack. *Restauro* (1996), 7/1996, pp. 472-477.

[von Bohlen 1997]

von Bohlen A., Meyer F., Microanalysis of old violin varnishes by total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* (1997) **52**, pp. 1053-1056.

[von Bohlen 1999]

von Bohlen A., Multielement microanalysis and pattern characterisation of historical violin varnishes. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* (1999) **17**, 2, pp. 177-187.

[von Bohlen 2004a]

von Bohlen A., Total reflection X-ray fluorescence spectrometry – A versatile tool for ultra-micro analysis of objects of cultural heritage. *e-Preservation Sciences* (2004) **1**, pp. 23-34.

[von Bohlen 2004b]

von Bohlen A., Quantitative Analysis of Minor and Trace Elements in Historical Varnishes Using Total Reflection X-ray Fluorescence. *Analytical Letters* (2004) **37**, 3, pp. 487-494.

[von Bohlen 2006]

von Bohlen A., Historical violin varnishes: spectroscopic studies and characterization. *Journée d'étude: les vernis de violon* (2006), Paris, June 17, pp. 60-68.

[von Bohlen 2007]

von Bohlen A., Röhrs S., Salomon J., Spatially resolved element analysis of historical violin varnishes by use of μ PIXE. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2007) **387**, pp. 781-790.

[Watin 1755]

Watin, *L'art du peintre doreur, vernisseur, ouvrage utile aux artistes & aux amateurs qui veulent*

entreprendre de peindre, dorer et vernir toutes sortes de sujets en bâtiments, meubles, bijoux, équipages, etc (1755), réédition de 1975 en fac-simile de celle de Paris, 1755, L. Laget, Paris.

[Watts 2002]

Watts S., de la Rie E. R., GCMS analysis of triterpenoid resins: *in situ* derivatization procedures using quaternary ammonium hydroxides. *Studies in Conservation* (2002) **47**, pp. 257-272.

[White 1978]

White R., An examination of varnish from three eighteenth century musical instruments. *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting* (1978), Zagreb, 16/1/1978, pp. 1-5.

[White 1981]

White R., A review, with illustrations, of methods applicable to the analysis of resin/oil varnish mixtures. *ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting* (1981), Ottawa, pp. 1-9.

[White 1984]

White R., Eighteenth century instruments examined. *The Strad* (1984), 95, 1129, pp. 258-259.

[Wilson 2004]

Wilson R., Topham J., Violons and climate. *Theoretical and Applied Climatology* (2004) **77**, pp. 9-24.

[Wolvesperges 2000]

Wolvesperges T., *Le meuble français en laque au XVIIIe siècle* (2000), Racine, Bruxelles.

Table des figures

Figure 1 : Alessandro Rinaldi, <i>L'atelier d'Antonio Stradivari</i> (détail), 1886, huile sur toile, 109x144 cm, Museo Civico "Ala Ponzone", Crémone.	25
Figure 2 : Nombre de recettes exploitées en fonction de leur siècle et de leur pays de publication.	42
Figure 3 : Nombre de recettes de vernis à l'huile, à l'essence et à l'esprit de vin entre le 15 ^e et le 18 ^e siècle.	43
Figure 4 : <i>Der Lautenmacher</i> (le facteur de luths), planche de [Amman 1884/1568] (reproduite de [Gétreau 2001]).	46
Figure 5 : Fabricant de Vernis de Bâtiments, Meubles, Voitures &c., Encyclopédie méthodique, Panckoucke, 1783 (gravure, 220 x 336 mm, collection personnelle). A droite, "l'atelier du vernisseur. On y fabrique le vernis". A gauche, le "Vernis qu'on fabrique en plein air, crainte d'incendie".	51
Figure 6 : Fabricant de Vernis de Bâtiments, Meubles, Voitures &c., Encyclopédie méthodique, Panckoucke, 1783 (gravure, 220 x 336 mm, collection personnelle). "La boutique du fabricant de vernis & marchand de couleurs, d'autant qu'ils ne peuvent pas être faiseurs de vernis seulement." En particulier, des ouvriers broient les couleurs et un "imprime une toile à peindre, avec un grand couteau".	52
Figure 7 : Frans Huys, <i>La boutique du fabricant de luth Jan Slechthoofd</i> , milieu 16 ^e siècle, Anvers, Pays-Bas (gravure, 282 x 421 mm, Rijksmuseum, Amsterdam, inv. RP-P-OB-7396).	53
Figure 8 : Ange musicien, luthiste, (détail) Melozzo da Forlì (1438-1494), Pinacothèque du Vatican.	54
Figure 9 : Sainte Cécile en extase avec les Saints Paul, Jean l'Évangéliste, Augustin et Marie-Madeleine (détail), Raphaël, 1513, panneau transposé sur toile, 236x149 cm, Pinacothèque de Bologne, inv. 577.	54
Figure 10 : Micrographies annotées de la coupe transverse d'un échantillon de vernis provenant d'un violoncelle de Goffriller, reproduite de [Condax 1970], à partir d'une copie originale du rapport maintenant conservée au Scientific Research Department, National Gallery of Art, Washington, DC). Les barres d'échelle ont été ici ajoutées pour plus de clarté, à partir des dimensions des microphotographies originales et des grossissements indiqués dans le rapport.	73
Figure 11 : Vue MEB/EDX d'un vernis de Goffriller, mettant en évidence une sous-couche minérale (Figure reproduite de [Barlow 1989b]).	75
Figure 12 : Nombre d'instruments étudiés en fonction des aspects analytiques abordés dans la littérature scientifique.	78
Figure 13 : Répartition par famille d'instrument des instruments étudiés dans la littérature scientifique.	81
Figure 14 : Schéma de principe de la méthodologie séquentielle mise en oeuvre.	86
Figure 15 : Détail d'une zone d'usure d'une table de violon (à gauche) et schéma de la stratigraphie (à droite).	88
Figure 16 : Un violon ("Longuet", A. Stradivari, Crémone, vers 1692, E.1375) en cours d'observation sous le microscope Zeiss.	90
Figure 17 : Représentation des signaux du manganèse (à gauche) et du mercure (à droite) relativement à celui du fer pour les 41 points d'analyses par fluorescence X effectués en différentes localisations de la table (en bleu), du fond (en vert) et de la tête (en rouge) du violon "Provigny" (A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1).	92
Figure 18 : Photographies UV de la table et du fond du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1). Les points A, B et C sont les points mesurés par spectrofluorimétrie <i>in situ</i> et dont les spectres sont présentés en Figure 19.	94

- Figure 19 : Spectres d'émission de fluorescence (excitation 366 nm) de 3 zones d'usures différentes du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1): vernis peu usé (point A, courbe orange), vernis usé, fond de bois visible (point B, courbe bleue), vernis très usé, bois seul (point C, courbe grise) (voir Figure 18).94
- Figure 20 : Déconvolution en énergie avec 2 gaussiennes (en vert) du spectre d'émission de fluorescence du "verniss coloré" (excitation 366 nm). Les 2 maxima d'émission sont respectivement à 463 et 609 nm ($R^2=0,997$).95
- Figure 21 : Spectre d'émission de fluorescence d'une même zone du vernis (coloré) du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730.1) à trois longueurs d'onde d'excitation : 366 nm (en bleu) , 420 nm (en rouge), 440 nm (en noir).95
- Figure 22 : Prélèvement maintenu par un système de mors pour observation directe de la stratigraphie en microscopie optique.97
- Figure 23 : Cartographie SR-IRTF d'une coupe mince d'un vernis (théorbe, Magno Dieffopruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321). Vue microscopique (a), représentation schématique de la stratigraphie (b), cartographies de la bande amide-I ($1730-1599\text{ cm}^{-1}$) (c), et de la bande d'élongation -OH ($3715-3679\text{ cm}^{-1}$) (d), respectivement caractéristiques de matériaux protéiques et d'un alumino-silicate de type kaolinite. 102
- Figure 24 : Spectres de micro-spectrométrie Raman (1) d'un grain rouge dans le vernis du "Davidoff" (violon, A. Stradivari, Crémone 1708, E.1111) et de poudres de référence (2) de magnétite et (3) d'hématite (excitation 514 nm, correction de ligne de base pour (1)). 105
- Figure 25 : Spectres de micro-spectrométrie Raman (1) d'un grain rouge dans le vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone 1716, E.1730) et de composés de référence (2) d'acide carminique, (3) d'alizarine et (4) de purpurine (excitation 458 nm, correction de ligne de base). 105
- Figure 26 : Organigramme conduisant à la discrimination des matériaux étudiés. En italique, critères de sélection (bandes présentes ou absentes de spectres). R : Raman, IR : Infrarouge, br : large, w : faible, vw : très faible and sh : épaulement. 106
- Figure 27 : Diagrammes de diffraction SR-DRX d'un échantillon d'une retouche de vernis (théorbe, Magno Dieffopruchar, fin 16^e s., Venise, E.980.2.321). 'b' indique la bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-041-0224), 'c' la calcite CaCO_3 (JCPDS 01-083-1762), 's' l'anhydrite CaSO_4 (JCPDS 00-037-1496), et 'q' le quartz SiO_2 (JCPDS 01-078-2315). 108
- Figure 28 : Fragment (écaille) du vernis d'une *viola pomposa* (Allemagne, 18^e s., E.980.2.495). L'état de surface présence des micro-rayures, probablement d'usure. L'épaisseur du fragment peut être estimée à 50-60 μm 110
- Figure 29 : Coupe stratigraphique du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1) mettant en évidence (1) des cellules de bois vides, (2) des cellules de bois remplies de matériau de vernissage, (3) une strate supérieure du vernis. 110
- Figure 30 : Cartes EDX des éléments calcium (en haut à droite) et soufre (en bas à droite) sur une zone de la sous-couche minérale du vernis d'un théorbe de Magno Dieffopruchar (fin 16^e s., Venise, E.980.2.321), représentée en électrons rétro-diffusés en haut à gauche. 111
- Figure 31 : Une particule de pigment laqué dans une coupe mince du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1) photographie en microscopie optique (à gauche), et cartes EDX de l'aluminium (au milieu) et de l'oxygène (à droite), mettant en évidence le substrat inorganique de ce pigment laqué. 111
- Figure 32 : Coupe mince stratigraphique d'un prélèvement enrobé d'un vernis : Imagerie d'électrons rétrodiffusés (à gauche), carte EDX des raies K de l'azote (à droite). ... 112
- Figure 33 : Localisation des trois zones d'analyses MEB/EDX (à gauche) et vue stratigraphique de l'échantillon sous illumination 450-490 nm, après examen MEB/EDX (tête de *viola d'amore*, A. Stradivari, Crémone, vers 1720, E.484). 112
- Figure 34 : Visualisation des modifications d'aspect (à gauche) et de fluorescence (à droite) causées par des analyses ponctuelles et un "linescan" sur une coupe mince

	stratigraphique déposée sur une lame porte-échantillons métallisée (violon le "Provigny", A. Stradivari, Crémone, 1716, E.1730.1).	113
Figure 35 :	Violon (P. A. Landolfi, Milan, vers 1780, coll. part.) en situation pour l'acquisition OCT : Vue générale de l'expérience (en haut), détail de l'objectif et de la zone analysée (en bas).	118
Figure 36 :	Coupes OCT <i>in situ</i> (à gauche) mises en regard de coupes xylogiques d'érable (<i>Acer spp.</i>) (à droite) suivant (de haut en bas) les plans radial, tangentiel et transverse du bois.	119
Figure 37 :	Coupe transverse d'un échantillon modèle de bois (w) recouvert d'une couche de préparation (g) et de vernis (v).	119
Figure 38 :	Coupe transverse (à gauche) et coupe dans un plan parallèle à la surface (à droite) du vernis d'un violon (P. A. Landolfi, Milan, vers 1780, coll. part.). Une grande concentration de particules est mise en évidence dans la strate superficielle (retouche).	119
Figure 39 :	Profils génériques de BRDF obtenus en deux points distincts d'une éprouvette de bois brut. Coupes dans le plan spéculaire. Tracé polaire.	121
Figure 40 :	Cartes d'altitude en fausses couleurs d'une surface d'érable ondé verni et profils à mi-largeur. Interfaces vernis/air (en haut), bois/vernis (au milieu) et estimation de l'épaisseur du vernis évaluée pour un indice de réfraction fixé à 1.512 (en bas). Les tracés ont été filtrés pour conserver les basses fréquences (taille du filtre 0.25 x 0.25 mm).	122
Figure 41 :	Mesures de micro-spectrofluorimétrie (excitation 405 nm) effectuées en différentes zones de la coupe stratigraphique d'un vernis (luth, Laux Maler, Bologne, avant 1552, E.2005.3.1, avant restauration).	123
Figure 42 :	Spectres d'excitation/émission d'un film de vernis à la résine mastic (en haut) et à la colophane (en bas).	124
Figure 43 :	Répartition par famille d'instrument du corpus étudié.	128
Figure 44 :	Répartition des instruments étudiés par datation	128
Figure 45 :	Nombre d'instruments étudiés par siècle de fabrication	129
Figure 46 :	Nombre d'instruments étudiés par lieu de fabrication	129
Figure 47 :	Nombre d'instruments étudiés par collection	130
Figure 48 :	Coupe stratigraphique du vernis d'une basse de viole (Michel Collichon, 1683, Paris, E.980.2.667) en épifluorescence. Une seule strate, de 20-30 µm d'épaisseur, est visible.	131
Figure 49 :	Coupe mince stratigraphique (violon le "Provigny", Antonio Stradivari, 1716, Crémone, E.1730.1) en épifluorescence. La première strate (fluorescence blanc-vert), imprègne les premières cellules de bois. La strate superficielle (fluorescence jaune-orange) est épaisse de 10 à 30 µm.	131
Figure 50 :	Coupe mince stratigraphique (tête de viole d'amour, Antonio Stradivari, vers 1720, Crémone, E.484) en épifluorescence. La première strate (fluorescence blanc-vert), imprègne le bois jusqu'à plus de 100 µm de profondeur par les rayons médullaires orthogonaux à la surface. La strate de surface (jaune-orangé), peu visible, s'est clivée lors de la microtomie de l'échantillon. Sur la droite de l'image la coupe mince est repliée.	132
Figure 51 :	Coupe mince stratigraphique (violoncelle, attr. à Jacques Bocquay, 1720, Paris, coll. part.) en imagerie d'électrons rétrodiffusés (à droite). Les limites de la strate sous-jacente sont indiquées, ainsi que la zone cartographiée par SR-IRTF. Cartographie SR-IRTF de la bande amide-I, caractéristique des matériaux protéiques (au milieu). Carte EDX de l'azote (à droite).	134
Figure 52 :	Nature chimique de la strate sous-jacente par lieu de fabrication et par facteur.	134
Figure 53 :	Nature chimique de la strate de surface par lieu de fabrication	136
Figure 54 :	Vue microscopique du vernis du "Provigny" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1716, Musée de la musique, E.1730.1) sous lumière visible et UV (excitation : 450-490 nm). On distingue en particulier les pigments rouges dispersés dans le vernis.	137

Figure 55 : Vue microscopique du vernis du "Sarasate" (violon, A. Stradivari, Crémone, 1724, Musée de la musique, E.1729) sous lumière visible, montrant les grains de vermillon dispersés dans le vernis.....	137
Figure 56 : Vue microscopique du vernis d'un violon (B. Calcagni, Gênes, 1740, Musée de la musique, E.983.1.6) sous lumière visible, montrant les grains d'orpiment dispersés dans le vernis.....	138
Figure 57 : Répartition des instruments dont le vernis contient ou non du plomb.	139
Figure 58 : Coupe stratigraphique d'une retouche de vernis du théorbe de Magno Dieffopruchar, observée en microscopie optique en lumière visible (en haut à gauche) et en épifluorescence (en bas à gauche) et au MEB (électrons rétro-diffusés) (à droite). Le rectangle noir (en bas à gauche) repère la zone représentée au MEB. Le rectangle rouge (à droite) repère la zone cartographiée à la figure suivante.....	140
Figure 59 : Localisation de la ligne de points d'analyse (à gauche) et intensité du signal du chlore en fonction de la position du point d'analyse (le "Provigny", Antonio Stradivari, violon, Crémone, 1716, E.1730.1).	142

Table des tableaux

Tableau 1 : Nombre de recettes dépouillées par source bibliographique	40
Tableau 2 : Hypothèses sur la nature de l'encollage (ou : "fond de bois")	63
Tableau 3 : Hypothèses sur la nature du vernis coloré (ou : "vernis").....	64
Tableau 4 : Synthèse des résultats "huile et plomb" pour les 11 instruments sur lesquels des analyses organiques et des analyses élémentaires ont été effectuées.	82
Tableau 5 : Nombre de strates observées et espèces de bois sous-jacentes.	132

Annexes

Liste des sigles et abréviations utilisés

Les listes qui suivent donnent la signification et la traduction éventuelle des sigles et abréviations utilisés dans ce mémoire.

Techniques d'analyse

AES	<i>Atomic Emission Spectroscopy</i> (spectroscopie d'émission atomique)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (réflexion totale atténuée)
BRDF	<i>Bi-directional Reflectance Distribution Function</i> (coefficient de luminance énergétique bidirectionnel)
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPG/SM	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
DRX	Diffraction des Rayons X
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry</i> (spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie)
FEG-MEB/EDX	<i>Field-Emission Gun</i> (Microscopie Electronique à Balayage à effet de champ / analyse X à dispersion en énergie)
FT-Raman	<i>Fourier-Transform Raman spectrometry</i> (spectrométrie Raman à Transformée de Fourier)
IRTF	spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier
MEB/EDX	Microscopie Electronique à Balayage / analyse X à dispersion en énergie
OCT	<i>Optical Coherence Tomography</i> (Tomographie en Cohérence Optique)
PIXE	<i>Particle-Induced X-ray Emission</i> (rayons X induits par des particules chargées).
Py-CPG/SM	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec interface d'injection en Pyrolyse
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford).
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

SR-	<i>synchrotron radiation</i> (technique utilisant le rayonnement synchrotron)
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale)
UV	ultraviolet

Organisations

CCME	Centre Commun de Microscopie Electronique
CRCC	Centre de Recherche sur la Conservation des Collections
CUSBO	Centre for Ultrafast Science and Biomedical Optics
DISCO	Dichroïsme, Imagerie, Spectrométrie de masse pour la Chimie et la Biologie (ligne de lumière, synchrotron SOLEIL)
INSP	Institut des NanoSciences de Paris
IPANEMA	Institut Photonique d'Analyse Non-destructive Européen des Matériaux Anciens
ISAS	Institute for Analytical Sciences
LADIR	Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité
LASERLAB	Integrated Initiative of European Laser Research Infrastructures
LC2RMF	Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France
MOLAB	<i>Mobile LABORatory</i> (laboratoire mobile du projet transnational Eu-Artech)
SMIS	Spectroscopie et Microscopie Infrarouge avec Synchrotron (ligne de lumière, synchrotron SOLEIL)

Recettes anciennes de vernis d'instruments de musique

Les recettes anciennes de vernis spécifiquement dédiées aux instruments de musique sont présentées ici.

Recette du Manuscrit "Marciana"

Cette recette est la plus ancienne connue dédiée à vernir, entre autres objets, des instruments de musique, en l'occurrence des luths. Elle figure dans un manuscrit probablement écrit au 16^e siècle à Venise, conservé à la bibliothèque Marciana et publié par Merrifield [Merrifield 1849, p.632-633].

Item Vernice di Mastice optima per Liuti, quio, dipinture di tovala e di tela, per lavori di legname et cratoni

Togli tre oz d'olio di lino colato et chiaro, et quocilo, poi abbia un oz ½ di mastice pesto et macinato, et mettilo in sul'olio a poco a poco mestando in modo che si solva et incorpori bene con l'olio et che sia sfumato ben et fatta vernice, ut sicis ; poi mettivi un poco di allume di rocha arso et pesto, et sia a discretione secondo que tutta la quantità della vernice ene participi : et sta al fuoco tanto que si risolva et incorpori la virtu sua colla vernice et spavori, ritiralolo poi al fuoco, et colala con peza di lina vecchia et buonan et è fatta. fa ogni cosa fuoco dicarboni et discreto.

(Item, un vernis au Mastic le meilleur pour les luths, le cuir, les panneaux, tissus, bois et carton.

Prenez 3 onces d'huile de lin filtrée et claire, et faites-la bllir, puis prenez 1 once ½ de mastic émietté et moulu, et ajoutez-le petit à petit à l'huile, en agitant de telle sorte qu'il se dissolve et incorpore bien dans l'huile, qu'il s'évapore bien et fasse un vernis "ut sicis" ; puis, ajoutez un de d'alun de roche à discrétion, mais suffisamment pour affecter tout le vernis : laissez le sur le feu jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissout, incorporé au vernis et évaporé, et après cela retirez-le du feu et passez-le à travers une vieille et bonne pièce de lin et c'est fait. Mais veillez à ce que cela soit fait sur un feu de charbon et avec précaution.)

Les ingrédients mentionnés sont :

- Olio di lino 1 once colato et chiaro
- Mastice 1,5 once pesto et macinato
- Allume di rocha un poco arso et pesto

Les deux recettes du manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne

Le manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne a été écrit entre 1620 et 1646, principalement en Angleterre. Il comporte deux recettes, relativement similaires, bien qu'assez éloignées dans le manuscrit.

* Le vray vernix des luths et violles

Le vray vernix des luths et violles

Prenés Carabé le plus jaune tirant sur le rougeastre tant que voudrés. Mettés-le dans un pot de terre plombé sans y adjouster aucune chose. Laissés le sur un feu ardent de charbon médiocre, le remuant avec un morceau de fer. Il se fond en un corps obscur qui semble de la colophane. Estant fondu versés le dessus du papier ou sur une pierre de marbre.

Pour desgraisser l'huile, prenés de l'huile de lin tout pure, mettés là dans un pot plombé neuf sur le feu. Laissés bien bllir, ayant bllly et l'ayant bien escumée, prenés une plume d'oye ou de poule, et la trempés dedans, si la plume brusle, l'huile n'est pas assés desgraisée, continués à bllir jusques à tant qu'elle ne brusle point la plume. Passés la par un linge.

Pour faire le vernix. Prenés de ladicte huyle une pinte de Londres ou chopine de Paris, Carabé préparé comme dessus comme dessus, pilés subtilement, six onces ou environ, mettés à chauffer à petit feu en remuant tousjours jusques à tant qu'il soit dissoult. Ainsi vostre vernix est faict, qui se gardera tant plus tant mieux. S'il est trop liquide adjoustés-y du Carabé. Si trop espaix, adjoustés-y de l'huile. Ce vernix s'applique à froid et se seiche au soleil (tant seulement). Le vernix estant faict, de bonne consistance, soit passé chaud par un linge.

L'huile a esté desgraisé en mettant dedans un morceau de plomb, un peu de crouste de pain, dans une livre, la grosseur d'une petite noix de lytharge, bllant et essayant avec la plume comme dessus. Le vernix a seiché dasn un jour.

L'huile d'olive se desgraisse ainsi, voyés si le mesme succédera en celles de lin et autres. Mettés l'huile d'olive dans un plat de terre plombée sur le feu, y jetant de la limaille de plomb. Couvrés d'un aultre plat de mesme, et faittes bien chauffer sans bllir. la graisse montra au couvercle que vous essuyérés de demy quart d'heure en demy quart d'heure. Laissés en ceste sorte l'espace de deux heures. Mettés après en une bouteille de verre au soleil. L'huile deviendra fort claire comme eau. Propre à frotter les armes.

Autres desgraisent en mettant le feu dans l'huile bllante tant quelle devienne fort claire. Mais notés qu'elle s'espaisit quoy quelle soit siccative.

Les ingrédients mentionnés sont :

- Huile de lin 1 pinte de Londres ou chopine de Paris⁴⁶ toute pure, préalablement dégraissée
- Carabé 6 onces ou environ le plus jaune, tirant sur le rougeâtre, préalablement fondu, pilé subtilement

* "Ce vernix est fort rouge c'est celui des faiseurs de Luths."

Vernix d'ambre

Encor que j'aye ce vernix cy dessus, je l'ay pourtant escript icy parceque Madelle Carlile, femme vertueuse, qui peint très bien, me la envoyé escript de Monsr. Lanire excellent musicien qui se play a la peinture, qui luy a dict qu'en Italie les Peintres pour empescher que les couleurs ne s'enboivent, après avoir appliqués les premières couleurs, qu'on appelle les couleurs mortes, sur iceles, seiches, couchent fort légèrement ce vernix lequel ils laissent seicher, et puis peignent sur iceluy, mais il faut lassaisonner de sorte que on mesle avec une partie dudict vernix entièrement faict, trois parties de forte bonne huile de noix bien pure et fort claire ; si elle est tirée sans feu, elle sera beaucoup meilleure.

Prenés du Carabe autrement appelé Ambre en morceaux fort clairs, mettés le en poudre, puis dans un petit pot de terre plombé mettés sur le feu, lentourant bien de charbons et remués tousjours avec une brochette de fer tant qu'il soit fondu et dissoult. Estant fondu versés le sur un papier et le gardés il deviendra dur et luisant. Lorsque vous en voulez faire vostre vernix, il fault avoir de l'huile de lin pure, que vous dresgraisserés de ceste façon. Il la fault mettre dans un pot de terre plombé et y mettre des croustes de pain avec des morceaux de plomb et si vous voulez y adiouster la grosseur d'un poids de litharge d'or cela aidera à la faire seicher. Pour cognaistre si vostre huile est desgraissée il fault prendre une plume, et la tremper dans vostre huile lorsqu'elle bout. Si la plume brusle c'est signe qu'elle n'est pas encore desgraissée, mais lors qu'elle ne brusle plus la plume, il la fault passer dans un linge, puis prendre vostre ambre préparé et le battre en poudre, que vous mettres dans un pot de terre plombé avec vostre huile et le feres bllir à petit feu remuant toujours jusqu'à tant qu'il soit dissolu, puis avoir un linge tout pres pour le passer tandis qu'il est chaud. Vous le pourrez faire ou plus clair ou plus espais, en y adjoustant plus d'huile ou plus d'ambre préparé. Après le pouvez garder tant que vous voudrez.

Ce vernix est fort rouge c'est celui des faiseurs de Luths. Ayant depuis moy mesme demandé au dict M. La Nire l'usage de ce vernix il m'a dit qu'il fault mesler deux parts d'huile de noix fort claire avec une part du dict vernix d'Ambre, et les faire bien incorporer ensemble à

⁴⁶ La chopine de Paris est presque égale à la pinte d'Angleterre. Une chopine d'eau commune pese une livre de Paris (wiki Diderot). La pinte de Londres définie dans la Magna Carta, 1215, Guillaume le Conquérant.

une chaleur fort lente ; que pour s'en servir, il fault passer légèrement une esponge fort douce imbeue dudict vernix sur les couleurs mortes, et incontinent peindre dessus, que cela fait couler les couleurs, et faict qu'elles s'entremeslent parfaitement, de sorte que quand

La besoigne est seiche, en la refrottant du vernix, le travail est aisé, à quelque heure que l'on s'y mette. Il dit avoir appris cecy, et en avoir eu la recette de Sigra. Artemisia fille de Gentileschi qui peint extrêmement bien de qui j'ay vu plusieurs grands tableaux.

Les ingrédients mentionnés sont :

- Huile de lin 2 ou 3 parts pure, préalablement dégraissée
- Carabé 1 part en morceaux forts clairs, préalablement fondu, pilé subtilement

Dans cette dernière recette, les instructions semblent se répéter, avec quelques variations. Ainsi, les proportions carabé :huile sont de 1 pour 3 au début du texte, et de 1 pour 2 en fin de texte.

Ce vernis doit être appliqué à l'éponge. Alors qu'il est dit comme "celui des faiseurs de luths", l'auteur décrit son applicaiton sur les "couleurs mortes" de peintures. De plus, cette recette lui est parvenue, semble-t-il par plusieurs intermédiaires peintres ou musiciens, de Artemisia, fille de Gentileschi.

Recette de Kunckel

Dans l'édition de 1689 du traité de verrerie de Kunckel figurent aussi des recettes non liées à cet art. Ainsi cette recette de vernis pouvant être utilisé pour la décoration de nombreux ouvrages, en particulier de violons. Cette recette a été publiée [Meyer 1992].

*Den schönsten Nuss - oder Lein = Fürniss zu machen.
Nimm Gummi Sandrac / Aleopadica, weiss Hertz oder nur rein Schuster = Bech / jedes 4. Loth / Calophonium 3. Loth / Gorcum, oder an desselben Stelle / welches besses / Gummi = Gutti 3. Loth / weissen Vitriol anderthalb Loth : Hierzu nimmt man anderthalb Pfund gutes and klares altes Nuss = oder Leinöhl / dasselbe muss erstlich per se wohl gesotten und verschaumet werden / hernach die obgemelden Stücke in der Ordnung / vie sie geschrieben / darein gethan / der weisse Vitriol muss zu einen Meel / die andern Stücken nur gröblich zerstossen werden. Wenn nun alles nacheinander sagte hinein gethan / und mit einem Holtz wohl umgerührt worden / muss mans noch 3. Stund gemachsam sieden lassen / so ist er fertig / und kan / wenn er erkaltet / zur Zierde vieler Arbeit (sonderlich auch die Geigen anzustreichen) nützlich gebrauchet werden.*

Pour faire le plus beau vernis à l'huile de noix ou de lin. Prends de la gomme sandaraque, / de l'aloès hépatique weiss Hertz oder nur rein Schuster = Bech, / 4 loth chacun. / Colophane 3 loth / Du curcuma, ou, à la place, / Ce qui est mieux, / 3 loth de gomme-gutte. / 1 loth ½ de vitriol blanc : Avec cela on prend 1 livre ½ de bonne et claire vieille huile de noix ou de lin, qui doit d'abord être

bien bllie et devenir moussante / Ensuite, y mettre les ingrédients mentionnés dans l'ordre / Comme il est écrit / Le vitriol blanc doit être broyé / Les autres ingrédients ont juste besoin d'être grossièrement concassés. Quand tout a été incorporé et bien mélangé avec un morceau de bois ; on doit laisser encore bllir 3 heures, jusqu'à ce que cela soit prêt, et, quand cela est froid, il peut être utilisé pour parer de nombreux ouvrages (particulièrement aussi pour peindre les violons).

Les ingrédients mentionnés sont :

- Sandaraque 4 loth
- Aloès hépatique 4 loth
- Colophane 3 loth
- Curcuma ou gomme-gutte 3 loth
- Vitriol blanc 1 loth 1/2
- Huile de noix ou de lin 1 livre ½

Deux recettes dans la Kunst- und Werck-schul

Deux autres recettes d'origine allemande, issues de la Kunst- und Werckschul, recueil d'informations diverses, ont été précédemment publiées [Pollens 1987, Meyer 1992].

* "Le magnifique vernis pour luths et violons d'un célèbre luthier de H."
1696

*Eines berühmten Geigenmachers zu H. überaus schöner
Geigen = und Lauten = Fürniss.*

*Wann man solchen recht und gut machen will / muss man
denselben in drey Gläsern auf einmal ansetzen / wie
folget : In das erste Glass thut man des schönsten Gummi
= Lacca 8. Loth / Sandaraca 3 oder 4. Loth / pulverisirt
alles auf das kleinste / und genu 4. queer Finger hoch
des besten und stärcksten Spiritus Vini darauf / läst
solchen darinn zergehen / zwingt ihn dann durch ein
leines Tuch / und stellet es an ein ruhiges Ort auf etliche
Tage / so ist der klare Fürniss oben / den giasset ma, ab /
in ein anders Glass'*

*"Schön rein Drachen = Blut 5. Loth / rother Beern =
Wurtzel 3. Loth" are extracted in a second glass, and a
third glass " solviret man Colophonii 3. Loth / Aloes
succotrini 2. Loth / Orlenii 3. Loth.*

(Le magnifique vernis pour luths et violons d'un célèbre luthier de H.:

Si on veut en faire un tel, correctement et bien / on doit ajouter dans trois recipients en verre tout d'un coup / comme suit : Dans le premier verre on met 8 loth de la plus belle gomme-laque / 3 ou 4 loth de sandaraque / Pulvériser-le tout le plus finement possible / Versez par-dessus 4 doigts de l'esprit-de-vin le meilleur et le plus fort. Laissez les fondre dedans / ensuite, passez le à travers un tissu de lin / Placez le dans un endroit calme

pendant quelques jours / jusqu'à ce que le vernis clair soit au-dessus. Puis on le transvase dans un autre récipient.)

On extrait dans un second recipient en verre (cinq parties de beau sang-dragon et trois parties de Beern Wurtzel (root yielding red dye)),

(On dissout 3 loth de colophane, 2 loth d'aloès succotrin et 3 loth de rocou.)

Les ingrédients mentionnés sont :

- Esprit-de-vin 4 doigts le plus fort
- Gomme laque 8 loth
- Sandaraque 3 ou 4 loth
- Sang-dragon 5 parties
- Rother Beern Wurtzel 3 parties
- Colophane 3 loth
- Aloès succotrin 2 loth
- Rocou 3 loth

* "Un beau vernis clair ou jaune pour luth et violon, utilisé par Melchior Schmieden", 1694

Einen schönen hellen oder gelben Fûrniss zu Lauten un Geigen zu gebrauchen von Melchior Schmieden. Nimm Sandaraca 1 1/2. Loth / Schönen Terpentin der gantz hell 3. Loth / Mastix und Agtstein jedes 1. Quintlein / dieses alles untereinander in einem Geschirr zergehen lassen / alsdann durch ein sauberes Tuch gedruacket und gewogen / wie viel des durch getriebenen ist / darnach so viel Terpentin-Oel darzu gethan / als das vorige gewogen hat / und gemachsam auf einen Feuer wieder zergehen lassen / damit nicht viel verrauchet / hernach in einem Glass aufgehoben / und wäre er etwas zu dicke / ken man noch ein wenig von Terpentine-Oel darzu giessen

(Un beau vernis clair ou jaune pour luth et violon utilisé par Melchior Schmieden. Prenez 1 loth 1/2 de sandaraque / 3 loth de belle et très claire térébenthine / 1/5de Mastic et d'ambre jaune / Laissez le tout fondre dans un récipient / reposer (?). Ensuite le mettre dans un torchon propre et pesez. Mettre autant d'huile de térébenthine que le mélange a perdu comme poids après [que le torchon ait bu le surplus d'eau]. Passez au feu mais ne pas brûler. Enfin le mettre dans un récipient. Si le vernis est trop épais, vous pouvez rajouter un peu d'huile de térébenthine.)

Les ingrédients mentionnés sont :

- Esprit-de-vin 4 doigts le plus fort
- Gomme laque 8 loth
- Sandaraque 3 ou 4 loth
- Sang-dragon 5 parties
- Rother Beern Wurtzel 3 parties

- Colophane 3 loth
- Aloès succotrin 2 loth
- Rocou 3 loth

La recette de Watin

Dans "l'art du peintre doreur, vernisseur (...)" publié par Watin en 1755, figure une recette de vernis pour instruments de musique :

Pour les violons & autres instrumens de musique

Mettez dans une pinte d'esprit-de-vin, quatre onces de sandaraque, deux onces de gomme laque en grains, deux onces de mastic en larmes, une once de gomme élémi ; on fait fondre ces gommes à petit feu, & quand elles ont subi quelques blons, on y incorpore deux onces de térébenthine.

Un instrument fait pour être souvent manié, exige un vernis dur ; en conséquence on y met une légère dose de gomme laque en grains, car une plus grande quantité le rendroit farineux. On y met moins de térébenthine ; elle se chauffe dans les mains ; la gomme élémi la fait durcir, & supplée à la térébenthine dont la dose est moindre.

Les ingrédients mentionnés sont :

- Esprit-de-vin 1 pinte
- Sandaraque 4 onces
- Gomme laque en grains 2 onces
- Mastic en larmes 2 onces
- Gomme élémi 1 once
- Térébenthine 2 onces

Conditions expérimentales mises en œuvre

Observation / Photographie sous fluorescence UV

Les instruments ont été illuminés à l'aide d'un tube néon (F8T5BLB, Magnetek, 30 cm, 8 W), émettant à une intensité maximale à 365 nm, placé à une distance de 15 à 60 cm de la zone à photographier. Les photographies numériques ont été réalisées avec un Powershot A95 (Canon) équipé d'un filtre jaune (2E, Kodak). Avec une sensibilité de 200 ou 400 ISO, et l'utilisation de la balance des blancs "tube fluorescent H" d'usine, le temps d'exposition nécessaire est de l'ordre de 15 s.

Microscopie et épifluorescence in situ

Les instruments ont été placés sous un microscope sur potence (Axio Scope.A1, Zeiss), équipé d'objectifs à longue focale (5x, 10x, 20x, 50x). du champ clair, champ sombre, avec ou sans polarisation. Une lampe halogène permet l'illumination par le spectre visible. Le dispositif pour l'épifluorescence consiste en une lampe à vapeur de mercure (HBO 100) et de 2 cubes d'épifluorescence Fs03 (excitation 365 nm) et Fs05, excitation 395-440 nm).

Spectrométrie de fluorescence X in situ

Spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie ArtTax (Intax), équipé d'un tube à anticathode de molybdène, d'un collimateur "pinhole" de 0,6 mm de diamètre, et d'un détecteur Silicon Drift X-Flash (Röntec) refroidi par effet Peltier. Les analyses ont été effectuées à l'air, le tube fonctionnant à 45kV et 600 μ A, à une distance de 5 à 6 mm de la surface de l'instrument, pendant un temps d'acquisition "live-time" de 400 s.

Spectrofluorimétrie in situ

Un spectrofluorimètre portable a été utilisé pour effectuer les mesures *in situ* de spectres d'émission de fluorescence [Clementi 2006]. La source lumineuse (lamp Xenon 75W, spectre d'émission 240-600 nm) est focalisée sur un monochromateur

Protocole de prélèvement et microtomie

Les surfaces vernies a été doucement nettoyée des salissures grasses et de poussière, préalablement aux prélèvements. Les prélèvements ont été effectués avec des scalpels ou "micro-ciseaux" réalisés au laboratoire du Musée.

Les prélèvements ont été sectionnés en coupes de 2 μ m par ultra-microtomie (Leica EM UC6, couteau diamant Diatome Histo) après avoir été temporairement

imprégnés d'eau ou d'isopropanol. Les coupes minces ont été recueillies sur une surface d'eau et déposées sur une lame de microscopie à faible émissivité (MirrIR, Kevley Technologies).

Microscopie optique et en épifluorescence

Les prélèvements de vernis ont été observés sous deux microscopes (Nikon Labophot-2, filtre B2-A, excitation 450-490 nm) et (Axio Scope.A1, Zeiss, voir "Microscopie et épifluorescence *in situ*").

Micro-spectrométrie IRTF

Les expériences préliminaires de spectro-microscopie IRTF ont été effectuées sur un microscope Digilab UMA 600, accumulation de 256 scans, résolution spectrale 4 cm^{-1} . Le prélèvement, posé sur une pastille de ZnS, est analysé en transmission. Elles se sont poursuivies sur les 2 spectromètres (Nicolet Continuum and NicPlan, détecteurs MCT-A) de la ligne de lumière SMIS au synchrotron SOLEIL. Les données ont été collectés en transflexion (gamme spectrale 4000-650 cm^{-1} , ouverture 10x10 ou 6x6 μm^2 , accumulations de 64 à 128 scans, résolution spectrale 4 to 8 cm^{-1}). Les données ont été traitées avec le logiciel Omnic® (Thermo) ou des routines développées en interne.

Micro-spectrométrie Raman

L'analyse des particules colorées a été effectuée avec un spectromètre Raman (HR800, Horiba Jobin-Yvon) équipé de filtres Edge et utilisant les longueurs d'onde d'excitation 458 ou 514 nm d'un laser Argon refroidi à l'air. La puissance du laser à l'échantillon était de 30 μW pour préserver l'intégrité de l'échantillon. Un microscope inversé équipé d'un objectif 100x (avec une résolution spatiale proche de 2 μm) permet la visualisation de l'échantillon et la collecte de la diffusion Raman (réseau 600 $\text{lines}\cdot\text{mm}^{-1}$, résolution spectrale de l'ordre de 3 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , détecteur CCD refroidi par air). L'intense contribution de fluorescence des matériaux mesurés a été supprimée par une correction de la ligne de base.

L'analyse des matières filmogènes a été effectuée avec un spectromètre FT-Raman Bruker RFS 100/S (longueur d'onde d'excitation 1064 nm d'une diode laser Nd-YAG) équipé d'un détecteur Ge refroidi par azote liquide (gamme spectrale 50-3500 cm^{-1} , résolution spectrale 4 cm^{-1} , accumulation de 64 à 1024 scans). Une interface macroscopique équipée d'une miroir de collecte à 90° a été utilisée. Dans cette

configuration, la taille du laser est d'environ 100 μm (400 mW à l'échantillon, placé sur une surface d'or).

Diffraction des rayons X

L'identification de phases minérales par SR-DRX a été effectuée sur la ligne de lumière BM02-CRG/ESRF (Grenoble, France) avec un faisceau monochromatique de 100x300 μm et d'énergie $E=10.602$ keV ($\lambda=1.16945$ Å). L'échantillon (approximativement de la même taille que le faisceau) a été placé dans un capillaire de quartz de 300 μm de diamètre et monté sur l'axe vertical du diffractomètre à sept cercles. Un diagramme de diffraction de poudre de l'échantillon en rotation a été collecté (7° and 55° en 2θ , pas de 0.005°) avec un détecteur ponctuel à scintillation.

Microscopie électronique à balayage / EDX

Une première série d'observations et d'analyses a été effectuée sur un JEOL 5410LV, à faible vide (15 Pa) sans métallisation.

Les mesures se sont poursuivies sur un MEB à effet de champ (QUANTA 200F, FEI) équipé d'un système EDX (SDD XFlash 4010, Bruker AXS, résolution spectrale de 123 eV at Mn $K\alpha$ (5.9 keV)) avec fenêtre polymère ultrafine (AP 3.3, Moxtek) et de sa suite logicielle (Quantax 400, Bruker AXS). Le MEB a été utilisé à des tensions d'accélération comprises entre 3 et 10 kV en vide poussé ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) ou partiel (60 Pa). Suivant la nature de l'échantillon et de l'analyse, un courant de 10 pA à 10 nA a été utilisé.

CPG/SM

Protocole huiles/cires/résines

50 μL de (m-trifluorométhylphényl) triméthylammonium hydroxide 0.1 M in methanol (Meth Prep II, Alltech) ont été ajoutés à l'échantillon placé dans un Reacti-Vial en verre, ensuite chauffé à 80°C pendant 10 heures. Après centrifugation, le solvant est évaporé à sec sous flux léger d'azote jet l'échantillon transméthylé est resolubilisé dans 5 μL de dichlorométhane. Volume d'injection 1 μL .

Chromatographe Hewlett Packard 5890, équipé d'une colonne apolaire (Varian CP-Sil 5 CB Low Bleed/MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) et couplé à un spectromètre de masse à trappe à ions Thermo Finnigan GCQ. Injecteur à 300°C . Conditions chromatographiques : 40°C (palier de 1 min durant l'injection splitless), gradient

10°C.min⁻¹ jusqu'à 180°C, puis à 4°C.min⁻¹ jusqu'à 325°C (palier de 8 min). Débit d'hélium : 1,3 mL.min⁻¹. Conditions de spectrométrie de masse : Énergie d'impact électronique : 70 eV. Gamme de m/z : 50-850. Temps de scan : 1 s.

Protocole Acides Aminés (d'après [Derieux 2001])

Les échantillons analysés ont été soumis à une hydrolyse acide. Les produits d'hydrolyse ainsi obtenus ont été ensuite dérivatisés. 100 µL de HCl 6N ont été ajoutés à l'échantillon placé dans un flacon de 2 mL. Le flacon est hermétiquement fermé et placé dans un bloc chauffant à 110°C pendant 24 heures. A l'issue de l'hydrolyse, l'acide chlorhydrique est évaporé à sec sous un flux d'azote. 5 µL d'eau ultra pure sont introduits ainsi que, successivement, 100 µL d'un mélange éthanol/pyridine (4:1, v:v) et 15µL de chloroformiate d'éthyle (CFE). Les dérivés des acides aminés ainsi obtenus sont extraits deux fois par 150µL puis par 100µL de CFE à 1% dans du chloroforme. La phase organique est prélevée, introduite dans un vial de 2 mL puis évaporée à sec sous flux d'azote. L'échantillon est ensuite repris dans 2 de CFE à 1% dans du chloroforme et 1µL de cette solution est injectée dans le GC/MS.

Chromatographe Thermo 5890, équipé d'une colonne apolaire (Varian CP-Sil 5 CB Low Bleed/MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) et couplé à un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire DSQ Thermo Finnigan. Injecteur à 290°C. Conditions chromatographiques : 100°C (palier de 1 min durant l'injection splitless) à 280°C (palier de 8 min) selon un gradient de température de 5°C.min⁻¹. Débit d'hélium : 1 mL.min⁻¹. Split : 10 mL/min. Conditions de spectrométrie de masse : Source et interface à 200°C et 280°C, respectivement. Énergie d'impact électronique : 70 eV. Gamme de m/z : 30-600. Temps de scan : 1 s.

Py-CPG/SM

Protocole huiles/cires/résines (instrumentation 1)

Interface de pyrolyse CDS Pyroprobe 1000/Interface 1500 adaptée à un chromatographe Hewlett Packard 6890, équipé d'une colonne apolaire (DB-5HT 30 m x 0.25 mm x 0.1 µm) et couplé à un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire Thermo Finnigan Automass II. 5 µL de TMAH (hydroxyde de tetraméthylammonium à 25% dans du méthanol, Acros Organics) ont été ajoutés à l'échantillon placé dans un

tube en quartz, maintenu par de la laine de quartz. Pyrolyses effectuées à 600°C pendant 6 s.

Interface de pyrolyse à 300°C. Conditions chromatographiques : 40°C (palier de 2 min), gradient à 8°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, puis à 3°C.min⁻¹ jusqu'à 280°C (palier de 5 min). Débit d'hélium : 1 mL.min⁻¹. Split 10:1. Conditions de spectrométrie de masse : Énergie d'impact électronique : 70 eV. Gamme de m/z : 45-600. Temps de scan 300 ms.

Protocole huiles/cires/résines (instrumentation 2)

Interface de pyrolyse Frontier Lab PY-2020iD adaptée à un chromatographe Shimadzu GC2010 équipé d'une colonne (Ultra-Alloy-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, Frontier Lab) et couplé à un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire Shimadzu GCMS-QP2010Plus. 5 µL de TMAH (hydroxyde de tetraméthylammonium à 25% dans du méthanol, Acros Organics) ont été ajoutés à l'échantillon placé dans une coupelle métallique (Une nouvelle coupelle est utilisée pour chaque analyse). Pyrolyses effectuées à 600°C.

Interface de pyrolyse à 320°C. Injecteur à 280°C. Conditions chromatographiques : 40°C (palier de 1 min), gradient à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 180°C, puis à 4°C.min⁻¹ jusqu'à 325°C (palier de 8 min). Débit d'hélium : 1 mL.min⁻¹. Split 10:1. Conditions de spectrométrie de masse : Interface à 300°C. Source à 200°C. Énergie d'impact électronique : 70 eV. Gamme de m/z : 40-800. Temps de scan 1 s.

Tomographie en Cohérence Optique

Le système utilisé repose sur le principe de l'interférométrie avec source à spectre large, avec un objectif interférométrique (comprenant une séparatrice et un micro-miroir) dit "de Mirau" (d'après [Latour 2007]). Dans cette configuration, l'objet analysé reste immobile et l'objectif est déplacé pour focaliser la lumière à différentes profondeurs. Un faisceau homogène et collimaté est généré par une lampe halogène 100W et une illumination de Köhler. L'objectif de Mirau (20x, NA 0.4, Nikon) est déplacé via un transducteur piézoélectrique (100 µm, P-725, Physik Instrument PI). A chaque pas, le motif interférentiel (champ de vue 300 x 230 µm) est enregistré par une caméra CCD monochrome (1024 x 768 pixels, XCD-X710, Sony).

Mesures de la BRDF

Les mesures successives de BRDF pour les éprouvettes d'érable ont été collectées, pour une incidence de 45° , sur un trajet de 25 mm transversal par rapport aux ondes, par pas de 0.5 mm avec un équipement EZ.contrast (ELDIM, déclinaison $[-80^\circ +80^\circ]$, azimuth $[0 360^\circ]$, pas de mesure 0.4° , ajustement automatique de la sensibilité du détecteur).

Micro-profilométrie

Les relevés microtopographiques des interfaces bois/vernis et vernis/air par microscopie confocale ont été effectués avec une station de micromesures CHR150 (STIL) à microscopie confocale à codage chromatique à champ étendu. Crayon optique de 300 μm . Élément de surface mesuré de 19.8 x 0.55 mm, couvrant environ quatre ondulations.

Techniques fluorimétriques

Fluorimétrie d'excitation émission

Un spectrofluorimètre à balayage équipé d'une lampe au Xénon (Fluorolog, Jobin-Yvon/Horiba) a été utilisé pour collecter les spectres d'excitation émission, en géométrie front-face geometry (détection à 23° de l'excitation, fentes d'excitation 1 nm, fentes d'émission 5 nm) avec correction automatique des variations d'intensité de l'excitation et de l'efficacité du détecteur. Des matrices de spectres ont été construites en enregistrant des séries de spectres synchrone avec une excitation variable, de 300 à 500 nm (résolution 1 nm), et un décalage de fluorescence synchrone de 10-250 nm par pas de 5 nm. La précision de s mesures est de ± 1 nm en excitation et de ± 5 nm en émission. Les matrices ont été transformées en spectres d'excitation émission sous Matlab (Mathworks).

Mesure du temps de vie de fluorescence

Un analyseur optique muticanal a été utilisé pour enregistrer les spectres de fluorescence résolus dans le temps (Time-resolved fluorescence) [Comelli 2004].

L'excitation pulsée à 337 nm est produite par un laser N_2 nanoseconde. La fluorescence émise est collectée dans un monochromateur (sensible entre 400 et 650 nm, résolution spectrale 1 nm) couplé à un analyseur multicanal à déclenchements périodiques (time-gated, période 10 ns, jitter < 0.5 ns).

La cinétique de l'émission est analysée en collectant une série de spectres de fluorescence de plus en plus tard après le pulse d'excitation. Ensuite, les spectres sont corrigés de l'efficacité du détecteur. La décroissance de fluorescence est ensuite analysée à chaque longueur d'onde (affinement non-linéaire basée sur la méthode des moindres carrés). Elle peut être mono-exponentielle ou multi-exponentielle.

Spectrométrie IRTF in situ

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre IRTF Nicolet Protégé 460, équipé d'un système à fibres optiques en verre chalcogénure (19 fibres de 500 μm de diamètre arrangées en Y : 7 fibres (99cm de long) pour la radiation IR émise, 12 fibres (74 cm de long) pour la collection du rayonnement rétro-diffusé. La gamme spectrale accessible est 6000-2250 et 2050-900 cm^{-1} . Accumulations de 64 à 256 scans, résolution spectrale 2 cm^{-1} (d'après [Fabbri 2001a]).

Instruments étudiés

Auteur	Instrument	Datation	Origine géographique	Coll.	n° d'inventaire
Achner, Georg	viola d'amore	1726	Mittenwald, Allemagne	ASC	84
Aman, Georg	théorbe	1739	Augsbourg, Allemagne	MM	E.2346
Amati, Andrea	alto " <i>violetta</i> ?"	1580, env.	Crémone, Italie	MM	E.1731
Amati, Andrea	violoncelle, "Charles IX" (recoupé)		Crémone, Italie	JFS	
Amati, Nicolo	violon	1639	Crémone, Italie	MM	E.972.6.1
Amati, Nicolo	violoncelle	1645-1650, env.	Crémone, Italie	CHE	1988/33
anonyme	pochette	18e s.	Italie	MM	D.AD.23455.D2
anonyme	<i>viola pomposa</i>	18e s.	Allemagne	MM	E.980.2.495
anonyme	alto	18e s. 1 ^e moitié	Rome, ou Italie Centrale	CHE	1988/021
anonyme	mandoline napolitaine		Naples (?), Italie	ASC	175
anonyme	mandoline		Italie	CHE	n°84 ?
anonyme (école germano-italienne)	archiluth (?)	16e s. fin ou 17e s. début	Allemagne ou Italie	MM	E.0771
anonyme (évoque Hoffmann)	luth (mandora)	17e s. fin ou 18e s. début	Allemagne (?)	MM	E.1184
anonyme (Tieffenbrucker démonté)	luth	17e s. (?)	?	MM	E.980.2.320
Bocquay, Jacques	violoncelle	1715, avant	Paris, France	BS	
Bocquay, Jacques	violon	1718	Paris, France	MM	E.932
Buchstetter, Gabriel Davit	<i>mandora</i>	1746	Ratisbonne, Allemagne	MM	D.AD.40382
Calcagni, Bernardo, attribué à	violon	1740	Gênes, Italie	MM	E.983.1.6
Cappa, Goffredo	violon	1710, env.	Saluces (Saluzzo), Italie	MM	E.1743
Casini, Antonio (attr. à)	violon	17e s., 2 nd e moitié	Modène, Italie	CHE	1988/002
Celoniato, Giovanni Francesco	pochette	1745	Turin, Italie	MM	D.E.CI.1731
Ciciliano, Antonio	viole de gambe ténor	17e s. début	Venise, Italie	ASC	197
Collichon, Michel	basse de viole	1683	Paris, France	MM	E.980.2.667
Del Coradel (atelier)	violon		Perusa (?), Italie	CHE	1988/011
Dieffopruchar, Magno	théorbe	16e s. fin	Venise, Italie	MM	E.980.2.321
Dieffopruchar, Magno	théorbe	16e s. fin ou 17e s. début	Venise, Italie	MM	E.1778
Doni, Rocco	violoncelle	1696	Florence, Italie	CHE	1988/040
Duclos, Nicolas	<i>bandurria</i>	1760	Barcelone, Espagne	MM	E.2007.19.1
Emiliani, Francesco	violon	1730	Rome, Italie	MM	E.983.1.8
Ferrari, Gaspar	<i>mandolone</i>	1731	Rome, Italie	ASC	100
Framonti, Francesco	<i>bassetto (violone)</i>	1688	Italie du Nord	ASC	124
Gagliano (famille de ???)	violon	1712, après	Naples, Italie	CHE	1988/004
Gagliano, Antonio	quart de violon	1793	Naples, Italie	MM	E.966.1.1
Gagliano, Nicolo (attr. à)	violon	1695-1740	Naples, Italie	MM	E.1700
Goffriller, Matteo	violoncelle	1710, env.	Venise, Italie	MM	E.966.6.1
Grapello, Johannes Marcus	<i>viola da braccio</i>	16e s.	Ferrare, Italie	ASC	85
Guarneri, Giuseppe 'del Gesù'	violon	1733	Crémone, Italie	CP	
Guarneri, Giuseppe 'del Gesù'	violon, le "Alard"	1742	Crémone, Italie	MM	E.1217
Heel, Martino	dessus de viole	1706	Gênes, Italie	MM	E.790
Landolfi, Pietro Antonio	violon	1780, env.	Milan, Italie	BS	
Lupot, Nicolas	violon	1803	Paris, France	MM	E.996.10.1

Auteur	Instrument	Datation	Origine géographique	Coll.	n° d'inventaire
Maler, Laux	luth	1529-1552 (?)	Bologne, Italie	MM	E.2005.3.1
Massaguer, Joseph	<i>bandurria</i>	18e s., fin	Barcelone, Espagne	MM	E.535
Maucotel, Charles-Aldolphe	violoncelle	1847	Paris, France	MM	E.1046
Ouvrard, Jean	<i>ghironda</i> - vièle à roue	18e s. 1 ^e moitié	Paris, France	ASC	106
Senta, Fabrizio	violoncelle	1667	Turin, Italie	CHE	1988/037
Stadler, Jacomo	théorbe	1613	Naples, Italie	MM	E.26
Stradivari, Antonio	violon, le "Toscano"	1690	Crémone, Italie	ASC	287
Stradivari, Antonio	violoncelle	1690	Crémone, Italie	CHE	1988/034
Stradivari, Antonio	alto	1690	Crémone, Italie	CHE	1988/15?
Stradivari, Antonio	violon, "Longuet"	1692	Crémone, Italie	MM	E.1375
Stradivari, Antonio	violon, le "Tua"	1708	Crémone, Italie	MM	E.1932
Stradivari, Antonio	violon, le "Davidoff"	1708	Crémone, Italie	MM	E.1111
Stradivari, Antonio	violon, le "Viotti"	1709	Crémone, Italie	RAM	
Stradivari, Antonio	violon, le "Medici"	1716	Crémone, Italie	CHE	1988/003
Stradivari, Antonio	violon, le "Provigny"	1716	Crémone, Italie	MM	E.1730.1
Stradivari, Antonio	pochette	1717	Crémone, Italie	MM	E.76.1
Stradivari, Antonio	violon, le "Sarasate"	1724	Crémone, Italie	MM	E.1729
Stradivari, Antonio	<i>viola d'amore</i> (tête)	18e s., début	Crémone, Italie	MM	E.484
Stradivari, Antonio	guitare	18e s., début	Crémone, Italie	MM	E.904
Tecchler, David	mandoline	1726	Rome, Italie	ASC	110
Tecchler, David	alto	1740	Rome, Italie	ASC	109
Tecchler, David (attr. à)	violoncelle	18e s. 1 ^e moitié	Rome, Italie	CHE	1988/035
Testore, Carlo Giuseppe	violon	1692	Milan, Italie	MM	E.983.1.1
Testore, Paolo Antonio	violon	1757	Milan, Italie	MM	E.983.1.2
Tononi, Carlo Annibale	pochette	18e s.	Bologne, Italie	MM	D.AD.23455.C2
Venere, Wendelio	théorbe	1606	Padoue, Italie	MM	E.548
Venere, Wendelio (?)	luth	1607	Padoue, Italie	CHE	1988/080
Virchi, Girolamo	cistre	16e s., fin	Brescia, Italie	MM	D.MR.R.434
Virchi, Girolamo (attribué à)	cistre	1570, env.	Brescia, Italie	MM	E.1271

Les abréviations utilisées dans la colonne "Collection" sont

- ASC Academia Santa Cecilia, Rome
 BS collection particulière Balthzar Soulier
 CHE collection Cherubini, Galleria dell'Academia, Florence, Italie
 CP collection particulière
 JFS collection particulière Jean-Frédéric Schmitt
 MM musée de la musique, Paris
 RAM York Gates Collection, Royal Academy of Music, Londres

Liste des publications associées à cette thèse

Les publications marquées d'un astérisque (*) sont reproduites à la suite de cette liste, dans le même ordre, hors pagination du mémoire.

Revue internationale à comité de lecture

- *Echard J.-P., *In situ* multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* (2004) **59**, pp. 1663-1667.
- *Echard J.-P., Benoit C., Peris-Vicente J., Malecki V., Gimeno-Adelantado J. V., Vaiedelich S., Gas chromatography-mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin. *Analytica Chimica Acta* (2007) **584**, 1, pp. 172-180.
- *Echard J.-P., Cotte M., Dooryhee E., Bertrand L., Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods. *Applied Physics A* (2008) **92**, pp. 77-81.
- *Echard J.-P., Lavédrine B., Review on the characterization of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy. *Journal of Cultural Heritage* (2008) **9**, 4, pp. 420-429.
- *Latour G., Echard J.-P., Soulier B., Emond I., Vaiedelich S., Elias M., Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography: application to an 18th century Italian violin. *Applied Optics* (2009) **48**, 35, pp. 6485-6491.
- *Nevin A., Echard J.-P., Thoury M., Comelli D., Valentini G., Cubeddu R., Excitation Emission and Time-resolved fluorescence spectroscopy of selected varnishes used in historical musical instruments and paintings. *Talanta* (2009) **80**, 1, pp. 286-293.
- *Echard J.-P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., Bellot-Gurlet L., Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavédrine B., Vaiedelich S.,
- The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments. *Angewandte Chemie International Edition* (2010) **49**, 1, pp. 197-201.
- Zusammensetzung und Aufbau des berühmten Stradivari-Lackes. *Angewandte Chemie* (2010) **122**, 1, pp. 202-206.
- Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L., Echard J.-P., Joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy* (accepté 2010).

Colloques avec actes et/ou comités de lecture

- Echard J.-P., Le vernis des instruments de musique: Principe et spécificités. *Art et Chimie : Les polymères* (2003), Paris, 15-16 octobre 2002, pp. 75-80.
- Echard J.-P., in *Journée d'étude: les vernis de violon* (2006), Paris, 17 juin 2006
- La vie des vernis, analyses chimiques et caractérisation, pp. 69-81.
- The life of varnishes: chemical analyses and characterizations, pp. 82-93.
- In: De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs* (2008), actes du colloque, les cahiers du musée de la musique (n° 9), Cité de la musique, Paris, 6-7 mars 2007
- Echard J.-P., Vaiedelich S., Quelques résultats d'analyses chimiques sur des vernis d'instruments d'Antonio Stradivari, pp. 104-113.
- Echard J.-P., Viénot F., Bak A., Ezrati J.-J., Apparence finale d'un érable ondé verni : rugosité

des interfaces, pp. 129-132.

- Malecki V., Echard J.-P., Une base de données de recettes de vernis anciens, pp. 33-34.

- Muller J., Echard J.-P., Le Conte S., Vaiedelich S., Influence de la sueur sur le vernis et le bois d'anciens violons : premiers résultats, pp. 102-103.

*Viénot F., Bak A., Echard J.-P., The peculiar BRDFs of flamed maple. *Proceedings of the CIE Expert Symposium on Visual Appearance* (2007), Paris, Octobre 2006, pp. 230-234.x032).

Viénot F., Justin T., Netter E., Milleville S., Echard J.-P., Lavédrine B., An optical study of natural materials used in museum collections: wood and straw. *Materials & Sensations* (2008), Pau, 22-24 octobre 2008, pp. 117-120.

Autres colloques

Echard J.-P., Cotte M., Le Hô A.-S., von Bohlen A., Dooryhee E., Bertrand L., Varnishes of Historical Musical Instruments Under Synchrotron Light Beams. SUM'08 3rd SOLEIL Users' Meeting (2008), Palaiseau, 17-18 janvier 2008.

Echard J.-P. *et al.*, FTIR microscopy and synchrotron : varnishes of historical musical instruments on the SMIS beamline. SUM'09, 4th SOLEIL Users' Meeting (2009), Palaiseau, 20-21 janvier 2009.

Echard J.-P., Vaiedelich S., Lavédrine B., From Laux Maler to Antonio Stradivari, new insights into European varnishing practices between 1500 and 1750. Joint Meeting of the American Musical Instrument Society and the Galpin Society (2009), Rome, 10 septembre 2009.

Paris C., Bellot-Gurlet L., Echard J.-P., van Elslande E., Evaluation of micro-Raman for imaging of lake pigment distribution in varnish 5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology (2009), Bilbao, 14-18 septembre 2009.

Echard J.-P., Soulier B., Les vernis anciens de lutherie et l'investigation scientifique. Rencontres de la Sainte Cécile de l'ALADFI (2009), Saint Jean d'Angely, 28-29 novembre 2009.

Autres publications

Echard J.-P., Lo studio delle vernici antiche per liuteria. *A tutto Arco* (2008), 1, 1, pp. 52-57.

Echard J.-P., Soulier B., Stradivari's varnish: a chemical analysis. *The Strad* (2010), 121, 1440, pp. 48-51.

In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins[☆]

Jean-Philippe Echard*

Laboratoire de recherche et de restauration, Musée de la musique, Cité de la musique, 221, avenue Jean-Jaurès, 75019 Paris, France

Received 1 November 2003; accepted 10 May 2004

Available online 3 September 2004

Abstract

Varnishes of Italian violins and other historical stringed instruments have been analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). The instruments whose varnishes were to be analyzed were chosen from the collection kept in Musée de la Musique in Paris. Direct analyses were performed on instrument varnishes, without any sampling and non-destructively, showing inorganic elements such as lead, mercury and iron that could be related to siccatives or pigments. Analytical results and their comparison with old formulae or traditional recipes of violin varnishes, as with the few previous analytical results, will be discussed.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Energy-dispersive X-ray fluorescence; Violin varnish

1. Introduction

Violins made by old Italian masters, especially those working in Cremona, are even today the most revered of instruments by musicians and violin makers. The varnishes of these historical instruments are particularly distinguished for their beauty and resistance. Modern violin makers aspire to reproduce these varnishes, which seem till today to be unequalled though.

The varnishes of historical instruments are mixtures of natural organic substances (such as resins, oils, spirit, waxes, organic colorants) and, in lesser proportions, of inorganic substances, added mainly to influence the color, the transparency, other physical properties, and the drying time for oil-based varnishes. These ingredients are quoted in many varnish recipes published during the 17th and 18th centuries [1,2] but none of these bibliographic sources is by name related to the Cremonese makers like Andrea and Nicolo

Amati, Antonio Stradivari and Giuseppe Guarneri 'del Gesù'.

For these reasons, the varnishes of these instruments have been the object of numerous observations, suppositions [3,4], and analytical studies of the chemical composition [5–9]. The inorganic substances have been characterized by means of total X-ray fluorescence (TXRF) [10,11] on small flakes of varnish sampled on instruments.

In this paper, a non-sampling and non-destructive energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique was applied to the characterization of inorganic additives to understand better the varnishing techniques of the Italian violin-makers, especially in Cremona. A great number of analyses on each instrument were then made possible to improve the statistic parameters on heterogeneous materials such as non-industrial varnishes, simultaneously preserving the integrity of these violins of high cultural and historical value.

2. Experimental

2.1. Selection of musical instruments to be studied

Among the musical instruments kept in the Musée de la Musique in Paris are a representative number of instruments

[☆] This paper was presented at the International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM XVII), held in Chamonix, Mont Blanc, France, 22–26 September 2003, and is published in the special issue of *Spectrochimica Acta Part B*, dedicated to that conference.

* Tel.: +33 1 44 84 46 82; fax: +33 1 44 84 46 41.

E-mail address: jpechard@cite-musique.fr (J.-P. Echard).

made in Cremona and Brescia, cities reputed to be important instrument making centers in Italy, between the 16th and the 18th century. Among them (see Table 1) are five violins, a kit (or *pochette*) and a head of a *viola d'amore* made by Antonio Stradivari, a viola made by Andrea Amati circa 1575, a violin made by Nicolo Amati in 1639 and one made by Giuseppe Guarneri 'del Gesù' in 1742. Another Guarneri 'del Gesù' dated 1733 from a private collection, two citterns (plucked stringed instruments) made earlier in Brescia (one of them having maybe been restored and revarnished by Stradivari [12]) and a violin made by Goffredo Cappa, a pupil of Nicolo Amati, were studied too. These instruments are the evidences of a continuous tradition of instrument making, with strong father-to-son or master-to-pupil transmission of know-how.

In addition, samples of non-varnished woods, raw materials and ingredients for varnishes were analyzed.

2.2. Selection of areas to be analyzed

Because violins might have had varnish retouches after their making, due to wear and tear or accidents, each instrument has been observed and photographed under normal light and ultraviolet (UV) light prior to EDXRF analyses. This method made it possible to map different strates or states of the varnish, such as "original varnish", "retouching", "ground layer", "wood" or "dirty areas". However, only the results concerning the making of the "original" varnishes will be described in this paper.

In violin varnishes, inorganic additives are dispersed in a solidified organic matrix and, consequently, their concentration is subject to change from one point to another. Each of these "states" has been analyzed in several places to increase the reliability of the analytical results statistically.

The instruments have been observed and photographed under optical microscope with reflected light, to describe the mineral particles (average size, shape, color, etc.) included in the varnishes.

2.3. EDXRF analyses

The EDXRF device ARTTAX (INTAX, Berlin, Germany) was equipped with molybdenum anticathode. A 0.6 mm collimator was used. It was operated at 45 kV, 600 μ A. Direct analyses on violin varnishes were carried out at a distance between 5 and 6 mm of the instrument in 400 s "live-time" period. The ARTTAX device includes a Silicon Drift Detector X-Flash (RONTEC), an analyzer and a software used for spectra acquisition, elements' recognition, background and peak areas calculation.

The "collimator to sample" distance was adjusted using a digital video micro-camera attached to the measuring head of the system, close to the X-ray collimator. It has been measured that small variations of this distance (less than 1 mm), would not affect significantly the net peak areas (less than 2%). Because only a qualitative study was performed, these variations were considered as negligible.

Neither relative mass fraction nor elemental content in the varnishes have been calculated. On every instrument, several analyses were carried out on the soundboard, the back, the ribs and the head. Depending on the size of each instrument and the degree of heterogeneity of the surface varnish ("original varnish", "retouching", "ground layer", "wood" or "dirty areas"), between 8 and 44 analyses were necessary to have a good statistical approach of the elemental content of each "state" of the varnish, as observed under UV light.

3. Results and discussion

3.1. Wood preparation

The inorganic elements present in wood have to be considered, because they are visible in the EDXRF spectra of the varnishes. Violins are essentially made of two species of

Table 1
Detection of lead, mercury and arsenic with EDXRF in the varnishes of the studied instruments

Maker	Instrument	Date	Place	Pb	Hg	As
G. Virchi	cittern	16th c., 2nd half	Brescia	X	n.d.	n.d.
G. Virchi, attributed to	cittern	circa 1570	Brescia	n.d.	n.d.	n.d.
A. Amati	viola	circa 1580	Cremona	n.d.	n.d.	n.d.
N. Amati	violin	1639	Cremona	X	n.d.	n.d.
A. Stradivari	violin, "Longuet"	1692	Cremona	X	X	n.d.
A. Stradivari	violin, "Tua"	1708	Cremona	X	n.d.	n.d.
A. Stradivari	violin, "Davidoff"	1708	Cremona	X	n.d.	n.d.
A. Stradivari	violin, "Provigny"	1716	Cremona	X	X	n.d.
A. Stradivari	Kit/(or <i>pochette</i>)	1717	Cremona	X	n.d.	n.d.
A. Stradivari	violin, "Sarasate"	1724	Cremona	n.d.	X	n.d.
A. Stradivari	head of a <i>viola d'amore</i>		Cremona	X	n.d.	n.d.
G. Guarneri, 'del Gesù'	violin	1733	Cremona	X	n.d.	n.d.
G. Guarneri, 'del Gesù'	Violin, "Alard"	1742	Cremona	X	n.d.	n.d.
G. Cappa	violin	circa 1710	Saluzzo	X	n.d.	n.d.
B. Calcagni, attributed to	violin	1740	Genova	n.d.	n.d.	X

The "X" symbol means that the element has been detected in the instrument varnish. "n.d." stands for "not detected".

wood: spruce for the soundboard and maple for the back, the ribs, the neck and the head. The EDXRF spectra were carried out on modern samples of non-varnished spruce and maple show noticeable differences, especially concerning the potassium content: Maple seems to have a higher potassium content than spruce and it has to be taken in consideration for further spectra interpretation. It is however quite uneasy to compare such results with the spectra of worn areas on historical instruments. In these areas, not only a possible wood preparation, but also sweat and dust might have considerably modified the elemental composition (see Section 3.4).

3.2. Nature of the varnish

The varnishes used for musical instruments from the 16th century up to the middle of the 19th century in Europe are of three different types: drying oil-based varnishes, essential oil-based varnishes, and spirit varnishes. Drying oil-based varnishes (based on linseed oil or walnut oil, for example) have a very long drying time. The most common siccativ for these varnishes was litharge (PbO) with other lead compounds, and more rarely white *couperose*, a zinc sulfate [2]. The presence of lead (Pb) in historical varnishes can be a reliable indicator for drying oil-based varnishes.

Lead is detected by EDXRF in 11 of the 15 instruments studied (see Table 1). In particular, all the Stradivari and Guarneri ‘del Gesù’ contain lead in their varnishes, except the Stradivari “Sarasate” violin, dated 1724. The lead detected can be attributed to a siccativ, and thus indicates the varnishes are drying oil based.

3.3. Coloring the varnish

On the instruments analyzed in this research, the detection of elements such as Hg, As, Fe and Mn can show evidences

of mineral pigments incorporated to the varnish for coloring purposes [13]. Arsenic (As) is contained in orpiment (As_2S_3), a yellow mineral pigment. This element has been detected on a violin attributed to Bernardo Calcagni. The microscopic observations on this instrument showing yellow particles approx. 20 μm in diameter confirmed the use of orpiment in the elaboration of the varnish.

Mercury (Hg) is contained in cinnabar and vermilion (HgS). This element has been detected on three Stradivari violins, especially as a major constituent on the “Sarasate” violin, as shown in Fig. 1. On this instrument, microscopic observations of red particles approx. 10–40 μm in diameter confirmed the use of cinnabar or vermilion in the elaboration of this varnish (see Fig. 2).

Iron (Fe) and sometimes manganese (Mn) are contained in their oxidized forms in ochre, umber and other earths, giving a wide range of colors from yellow to dark brown. When detected, these elements indicate probable presence of earths in the varnish. However, these elements could have accidentally been incorporated by contamination from dust or tools and recipients used for the preparation of the varnish. Microscopic observations however do not allow positive identification of particles of such pigments.

3.4. Influence of playing and handling instruments

On every violin, several analyses were run in areas where varnish has been worn or removed by repeated contact with the skin of musicians. These areas are the bottom part of the soundboard, that the musician applies to his chin to hold the instrument when playing and the upper right part of the soundboard, over which the musician often places his left hand to play the highest notes. Even with the introduction of the chin rest during the 19th century, to minimize the contact of the chin with the soundboard and careful wiping after

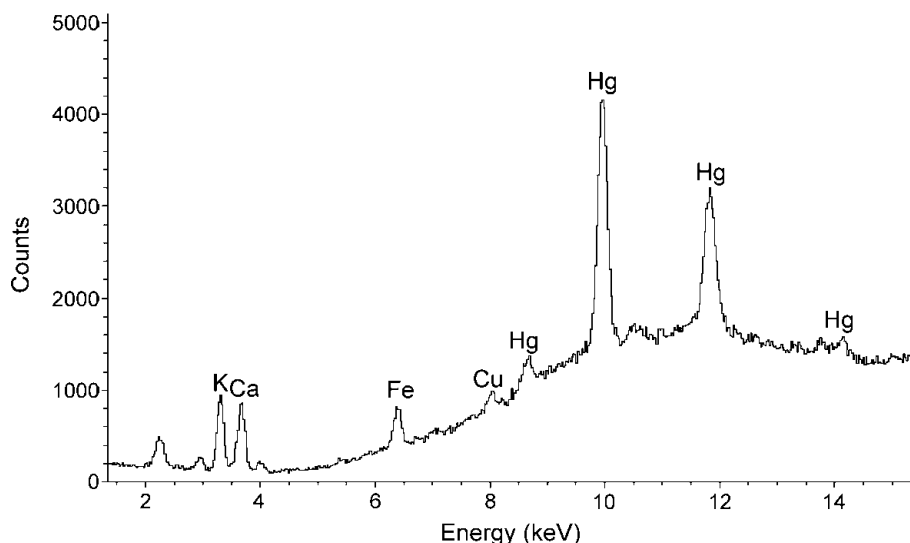


Fig. 1. EDXRF spectrum of the varnish on the Stradivari “Sarasate” violin.

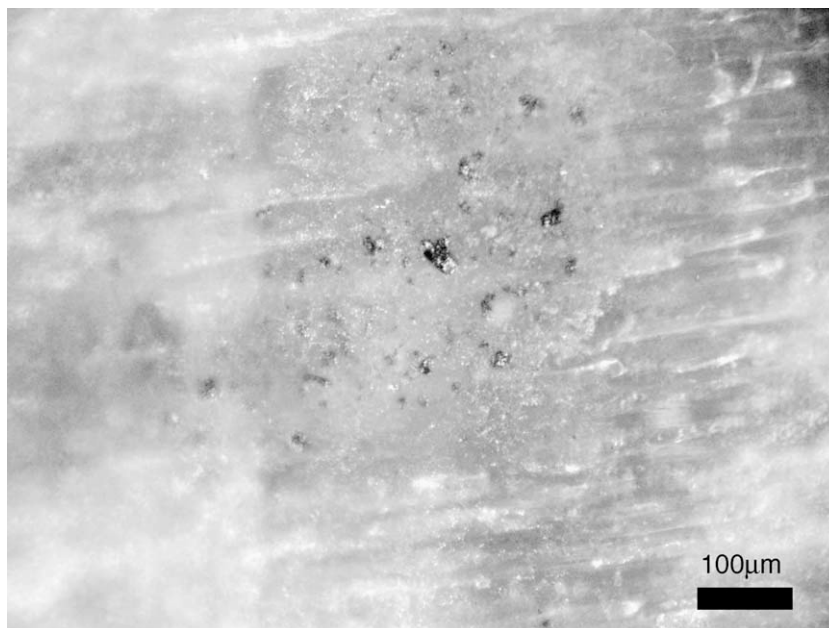


Fig. 2. Microscopic photography showing red particles in the varnish of the Stradivari "Sarasate" violin.

playing, sweat is liable to degrade the varnish or at least to dry over it.

Characteristic elements for sweat were detected specifically in these areas with EDXRF. The main electrolytic elements excreted by sweat are sodium, chloride, potassium, calcium, zinc and copper [14,15]. With the exception of sodium, which is not detected with the EDXRF system used for this research, all these elements were detected in these areas with significantly bigger peaks than in areas less or not exposed to sweat (see Fig. 3).

4. Conclusion

Historical violin varnishes were investigated using in situ EDXRF spectrometry. For the first time, inorganic elements were identified in the varnishes of instruments made by Stradivari, Amati, Guarneri 'del Gesù' and others using a non-sampling and non-destructive technique. The presence of siccatives was deduced from the lead detected in the majority of the instruments investigated. This means the varnishes of these instruments could be oil-based. Orpiment

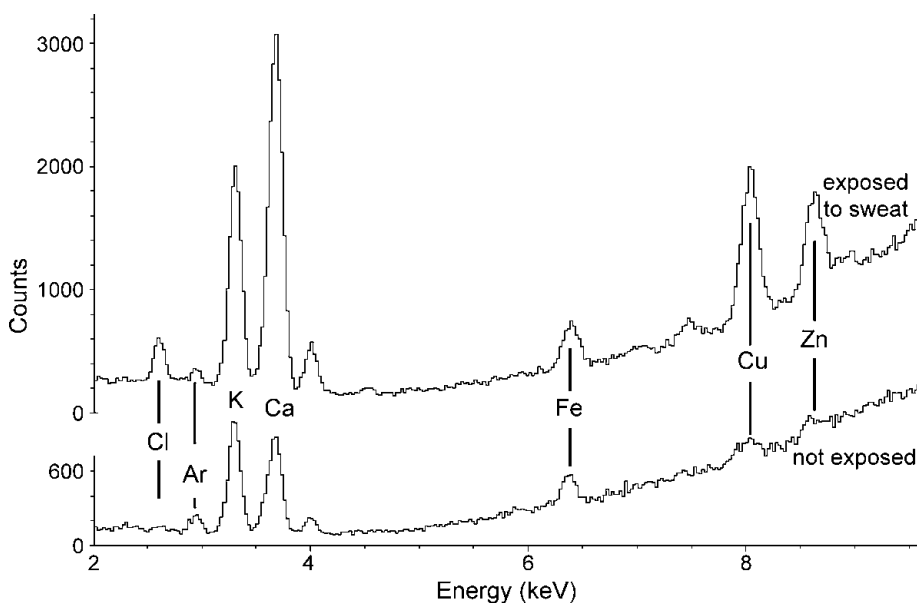


Fig. 3. Detail of the EDXRF spectra of areas not exposed to sweat (bottom) and exposed to sweat (top), showing signals of typical inorganic elements excreted by human sweat.

and vermilion or cinnabar were identified as pigment incorporated to varnishes as coloring agents.

Acknowledgments

The author is much obliged to Jean-Jacques Rampal, violin-maker and expert and to his staff for allowing the analyses on the 1733 Guarneri 'del Gesù' and to Christine Benoît, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, for valuable discussions.

References

- [1] F. Meyer, Oil, spirit, amber and wine, *The Strad* 103 (1223) (1992 (March)) 250–251.
- [2] Watin, *L'art du peintre, doreur, vernisseur*, Paris, 1755, pp. 88–90.
- [3] W.H. Hill, et al., Antonio Stradivari, His Life and Work, Dover Publications, New York, 1963.
- [4] S.F. Sacconi, in: Casteli et Bour'his (Ed.), *Les "secrets" de Stradivarius*, 1989, pp. 159–191.
- [5] R. White, An examination of varnish from three 18th century musical instruments, ICOM Committee for Conservation Report, 78/16/1, 5th Triennial Meeting, Zagreb, 1978.
- [6] F. Meyer, Surface coatings of stringed musical instruments, Dartington Violin Conference Proceedings, 1995, pp. 29–42.
- [7] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope, *The Strad* 100 (1187) (1989) 195–197;
C.Y. Barlow, J. Woodhouse, Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope, *The Strad* 100 (1188) (1989) 275–278.
- [8] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, Of old wood and varnish: peering into the can of worms, *J. Catgut Acoust. Soc.* 1 (4) (1989) 2–9 (series II).
- [9] J. Nagyvary, The chemistry of a Stradivarius, *Chem. Eng. News* 66 (21) (1988) 24–31.
- [10] A. Von Bohlen, F. Meyer, Microanalysis of old violin varnishes by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B: Atom. Spectrosc.* 52 (1997) 1053–1056.
- [11] A. Von Bohlen, Multielement microanalysis and pattern characterization of historical violin varnishes, *J. Trace Microprobe Tech.* 17 (2) (1999) 177–187.
- [12] J. Dugot, personal communication, Paris, 2003.
- [13] *Artist's pigments*, vol. 1 (1986), 2 (1993) and 3 (1997), National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press.
- [14] S. Robinson, A.H. Robinson, Chemical composition of sweat, *Physiol. Rev.* 34 (1954) 202–220.
- [15] J.R. Cohn, E.A. Emmett, The excretion of trace metals in human sweat, *Ann. Clin. Lab. Sci.* 8 (4) (1978) 270–275.

Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin

J.P. Echard^{a,*}, C. Benoit^{b,1}, J. Peris-Vicente^c, V. Malecki^d,
J.V. Gimeno-Adelantado^c, S. Vaiedelich^a

^a *Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 221 Av. Jean Jaurès, 75019 Paris, France*

^b *Centre de Recherche et Restauration des Musées de France, CNRS UMR 171, Palais du Louvre, 75001 Paris, France*

^c *Department of Analytical Chemistry, University of Valencia, c/Dr. Moliner 50, 46100-Burjassot, Valencia, España*

^d *Médiathèque, Cité de la Musique, 221 Av. Jean Jaurès, 75019 Paris, France*

Received 17 August 2006; received in revised form 16 October 2006; accepted 30 October 2006

Available online 7 November 2006

Abstract

The organic constituents of historical varnishes from two ancient Italian lutes and a Stradivari violin, kept in the Musée de la musique in Paris, have been characterized using gas chromatography–mass spectrometry. Results have been compared with the chromatograms and mass spectra of recent as well as old naturally aged reference materials. The three historical varnishes analyzed have been shown to be oil varnishes, probably mixtures of linseed oil with resins. Identification of diterpenoids and triterpenoids compounds, and of the resins that may have been ingredients of the varnishes, are discussed in this paper.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Gas chromatography/mass spectrometry; Musical instruments; Varnish; Stradivari; Natural resins; Colophony; Venice turpentine; Elemi

1. Introduction

A varnish layer is usually a transparent surface coating present on different works of art and objects. On musical instruments, and especially on wooden ones, the varnish is applied by the instrument-maker in order to protect the instrument from humidity, dust, mechanical damages and climate changes and to enhance its appearance. Contrary to easel paintings where aged varnishes may be removed and renewed if necessary over time, the varnish here is considered as an original part of the instrument not to be removed or changed. In order to preserve as well as possible the instruments kept in the Musée de la musique, and to understand the materials used in the ancient varnishing processes, it is necessary to obtain data on the chemical composition of the original varnishes. Typical ancient varnishes are made from natural organic substances (resins, oils, solvents, dyes, . . .)

and in a lesser proportion, of inorganic additives (driers, fillers, pigments, . . .).

Instrument-makers distinguish three main varnish types: solutions of resins in alcohol (spirit varnishes) or in volatile oils (essential oil varnishes), or mixtures of resins with siccativ oils (oil varnishes). Spirit varnishes dry quickly by evaporation of the solvent. The resins remain in a cohesive layer on the instrument [1]. Volatile oils varnishes dry more slowly, by the evaporation of the volatile fraction of the solvent. The resins and the non-volatile fraction of the solvent form the layer varnish. Oil varnishes dry slowly, by polymerisation of the unsaturated fatty acids from the siccativ oils [2]. Resins, volatile and siccativ oils are natural substances obtained from various plants and trees.

The volatile oils mainly used for varnishes are turpentine oil and spike oil. These liquids are mixtures of mono- and sesquiterpenoids [3].

The siccativ oils most often used for oil varnishes are linseed and walnut oils. These liquids contain mainly triglycerides of saturated and unsaturated fatty acids. These oils differentiate only in the relative proportion of fatty acids.

Colophony, Strasbourg and Venice turpentines, sandarac, copals, benzoin, elemi and mastic are diterpenic and triterpenic

* Corresponding author. Tel.: +33 1 44 84 89 52; fax: +33 1 44 84 46 41.

E-mail address: jpechard@cite-musique.fr (J.P. Echard).

¹ Present address: Centre Interrégional de Conservation et de Restauration du Patrimoine, 13003 Marseille, France.

Table 1
List and description of musical instruments from which varnish has been sampled

Maker	Instrument	Date	Place	Inventory number
Stradivari, Antonio	Violin, the “Sarasate”	1724	Cremona, Italy	E.1729
Maler, Laux	Lute	~1529–1552	Bologna, Italy	E.2005.3.1
Venere, Wendelio	Theorboe (lute-type instrument)	1606	Padua, Italy	E.548

vegetal resins typically used in violin varnishes [1]. Shellac, another resin used for varnishing, is a resin exuded by an insect [3]. Other resins or gum-resins, such as gamboge or dragon’s blood may have also been used.

Most natural resins are complex mixtures of neutral and acidic mono-, sesqui-, di- or triterpenoid components [3]. Differences in the chemical composition of these resins may be obvious (by the presence of one or more specific compound) or subtle (only the relative quantities of the compounds vary). Drying and ageing of the varnish induce important changes in the composition, particularly through oxidation processes, and generally tend to make the positive identification of a specific resin more difficult [4].

Identification of these natural substances, especially aged on ancient works of art, have been studied by various techniques.

Infrared [5–7] and Raman [8,9] spectroscopies have been used to identify organic materials. Coupled-separative techniques are methods of choice to know the molecular composition of organic binding media and varnishes. Among these, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) [7,10–15], and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry (Py/GC/MS) [4,15–20], with appropriate derivatization procedures, have been successfully widely employed.

However, identification of the chemical composition of musical instruments varnishes has rarely been the object of published studies. The organic fraction of ancient stringed instruments varnishes has been previously studied using gas chromatography (GC) [21,22] and infrared spectroscopy (IR) [23]. The inorganic composition and the layers of several varnish samples, including one from a Stradivari violin have been described using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive analysis by X-rays (EDAX) [24]. The inorganic elemental composition of varnishes of more than fifty instruments, have been obtained by total-reflection or energy-dispersive X-ray fluorescence (TXRF and EDXRF) [25–28].

The aim of this work is to study the chemical composition of the organic fraction of varnishes of three historical lutes and violin that are part of our cultural heritage. To raise hypotheses on the natural substances that may constitute the varnishes, historical recipes have been studied and GC/MS results have been compared with recent and aged reference samples, and with published mass spectra.

2. Experimental

2.1. Reference materials

Around 400 recipes, written in 17 treatises dating from the XIVth to the XVIIIth century, have been studied, focusing on

ingredients used for preparing varnishes for musical instruments or other objects (detailed results will be published elsewhere). From the number of occurrences of the ingredients names in these ancient sources, and from other contemporary traditional recipes, a first list of twelve reference materials, likely to be present in varnishes, has been established. Dammar resin has been included to that list of reference materials, since it has been widely used for varnishing since the XIXth century.

These reference materials come from different sources: Some have been taken from the restoration materials of the laboratory of the Musée de la musique, bought more than ten years ago from suppliers (turpentine and lavender oils from Prolabo, Paris, France; Venice turpentine and colophony from HMB, Paris, France, Venice turpentine from Art & Conservation, Paris, France, benzoin, dammar, two Manila copals and five shellacs). The others are XIXth century botanical collection samples, now kept at the C2RMF, naturally aged but of uncertain origin.

2.2. Samples from musical instruments

Three varnish micro-samples were collected with a scalpel, under binocular, from stringed instruments kept at the Musée de la musique (see Table 1). Each instrument had been observed under normal and ultraviolet lights prior to sampling to choose an area showing no evidence of retouching or repair. Mass of each sample was of the order of magnitude of the milligram. The inorganic fraction of the Stradivari violin has previously been studied by EDXRF and was found to be mostly made of HgS particles (used as a red pigment named vermilion or cinnabar) spread in the organic medium [28]. The Laux Maler lute is one of the oldest occidental lute known [29], and the varnish present on this instrument is very probably original. The Venere theorboe varnish is in a very good state of conservation and is very probably original.

2.3. Instrumentation

Chromatographic analysis were carried out using a Hewlett Packard gas chromatograph HP5890 coupled to a ion-trap mass spectrometer GCQ from Thermo-Finnigan. Separation was performed on an apolar capillary column Varian CP-Sil 5 CB Low Bleed/MS, 30 mL \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m df. Carrier gas was helium at a constant flow of 1.3 mL min⁻¹.

The GC injector temperature was 300 °C. The initial oven temperature was 40 °C maintained 1 min during splitless injection. Injection volume was 1 μ L. A 10 °C min⁻¹ gradient was then applied to the oven until 180 °C, and another 4 °C min⁻¹ gradient was applied until 325 °C, temperature that was maintained 8 min. Ionization was carried on with standard conditions

at 70 eV. The mass spectrometer was scanned in the m/z 50–850 range, with a cycle time of 1 s.

2.4. Reagents and solvents

Derivatization reagents used to treat the samples were (*m*-trifluoromethylphenyl) trimethylammonium hydroxide 0.1 M in methanol (Meth Prep II, Alltech), and *N,O*-bis [trimethylsilyl]trifluoroacetamide (BSTFA) + trimethylchlorosilane (TMCS) (99:1, v/v) (Alltech).

The solvents used were pyridine (Sigma–Aldrich, ACS reagent, >99.0%) and dichloromethane (Sigma–Aldrich, ACS reagent, >99.5%).

2.5. Experimental procedure

The solid reference materials were powderized in an agatha mortar, and a small amount of powder was taken for preparation. The three varnish samples were small and the half of each was taken for sample preparation.

The first step of sample derivatization was transesterification/methylation. Each sample was introduced in a microvial, and Meth Prep II reagent was added in the quantity of 200 μ L for reference samples or 50 μ L for varnish samples. The mixture was heated at 80 °C overnight on a hot plate. The vials were centrifugated at 2000 rpm during 5 min, and the excess of reagent was very gently evaporated under nitrogen at 40 °C until dryness. The final solution was obtained by adding dichloromethane, 200 μ L for reference samples or 5 μ L for varnish samples. After the first derivatization step a GC/MS analysis was performed, injecting 1 μ L of solution.

The second step of derivatization was silylation; this was carried out on a 50 μ L aliquot of the methylated reference solutions or on the total remaining of the methylated varnishes

solutions. The solvent was first evaporated under nitrogen at 40 °C until dryness, the reagent BSTFA + TMCS 1% was added, 50 μ L with 5 μ L pyridine for reference samples or 20 μ L with 2 μ L pyridine for varnish samples. The mixture was heated at 70 °C during 15 min, and was then centrifuged at 2000 rpm during 5 min. The excess of reagent was evaporated under nitrogen at 40 °C until dryness. The final solution was obtained by adding dichloromethane, 50 μ L for reference samples or 4 μ L for varnish samples. A second 1 μ L injection of the methylated/silylated sample was performed. The comparison of the methylated/silylated chromatogram with the methylated one allows the determination of the presence and number of free hydroxyl groups on otherwise non-identified compounds.

GC/MS analyses of the reference samples have been carried out as described, and each peak of some importance was registered to build a reference mass spectra database. The GC/MS results obtained on historical varnishes with Xcalibur software were interpreted with molecular identification using NIST and WILEY mass spectra databank, and other published mass spectra results, as well as fingerprinting with reference materials and unidentified mass spectra.

3. Results and discussion

The TIC chromatograms of the Stradivari violin and the Maler lute are reported in Fig. 1. The TIC chromatogram of the Venere theorboe is qualitatively close to the Stradivari one. The three chromatograms exhibit groups of fatty acids compounds, eluting between 13 and 24 min, and of diterpenoids, eluting between 24 and 36 min. In addition, the Maler lute chromatogram shows a group of triterpenoids, eluting after 37 min. It can also be qualitatively noted that the proportion of fatty acids relative to the terpenoids, is lower in the Maler varnish than in the Stradivari and Venere varnishes.

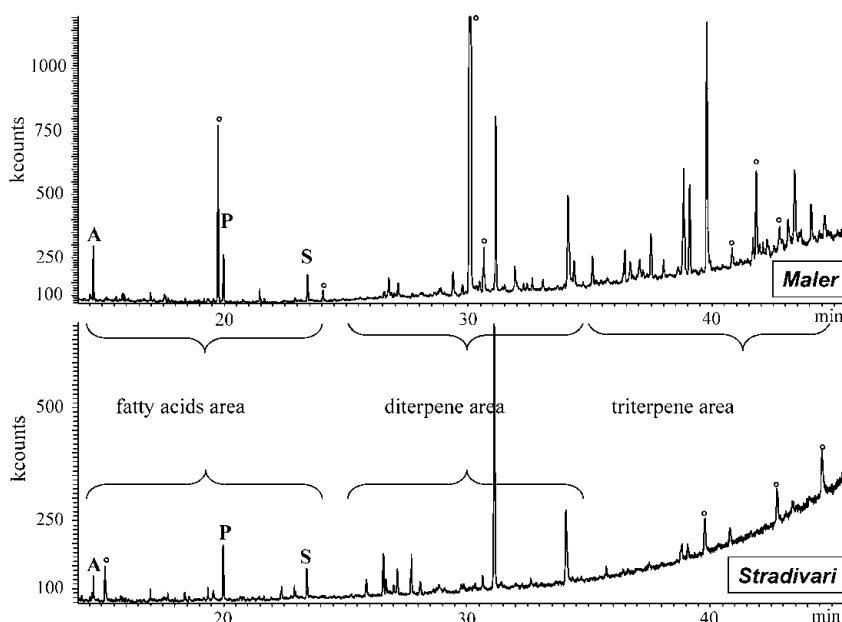


Fig. 1. Total ion current (TIC) chromatograms of the Maler lute varnish sample (top) and of the Stradivari violin varnish sample (bottom). A (azelaic acid dimethyl ester); P (methyl palmitate); S (methyl stearate); ° compounds identified as modern contaminations. For detailed compounds identification, see Table 2 and text.

3.1. Oils and fats

Methyl esters of fatty acids of siccative oils and of their characteristic diacid degradation products are identified in all the varnish samples. The fatty components identified are not coming from beeswax whose other constituents, like hydrocarbons, have not been detected. The ratios of palmitic acid over stearic acid (P/S) are 1.57, 1.98 and 1.40 respectively for the Stradivari, Venere and Maler varnishes. It may then be assumed [30] that linseed oil is the most probable oil present in the Stradivari and the Maler varnishes, and with less certainty, in the Venere varnish.

The three analysed varnishes are oil varnishes. This result implies that the varnishing process included a longer drying time and thicker layers than spirit varnishes.

The varnish samples studied here contain several layers, as it has been observed by optical microscopy on cross sections (three varnish layers for the Maler, at least two layers for the Venere, number unknown for the Stradivari). The sampling technique and analytical procedure described in this paper result in a global analysis of the entire stratigraphy, and made it impossible to differentiate these layers in terms of chemical composition.

3.2. Resinic materials

Analytical data, including retention times, proposed compound identification, and mass spectral data of detected compounds, are reported in Table 2.

The three samples display a group of diterpenoids molecules, between 23 and 35 min of retention time. All the varnishes have in common the most intense peaks of this group, corresponding to the methylated forms of 7-oxo-dehydroabietic acid (DHA) and 15-hydroxy-7-oxo-DHA (compounds nos. 59 and 65). Other methylation products of these two acids (compound nos. 62, 63, 67 and 68) are also detected [13,19]. 7-Oxo-DHA and 15-hydroxy-7-oxo-DHA are characteristic of highly oxidised *Pinaceae* diterpenic resins [4,20], family to which belong colophony and Venice turpentine. Most typical pimaranes and abietanes can still be characterized, despite the relative lower intensities of their peaks, due to the ageing of the resinic materials.

3.2.1. The Maler varnish sample

Characteristic compounds of oxidised *Pinaceae* resins are detected in this varnish sample, but compounds specific to Venice turpentine, larixyl acetate (compound no. 35) or larixol (no. 29), are not detected. Due to the apparent advanced oxidation state of this resin, more precise resin identification is not possible. Either only colophony had been used, and no larixol or larixyl acetate has ever been present in the varnish, either Venice turpentine had been used (mixed with other *Pinaceae* resin or not) and its specific compounds have degraded.

A triterpenic fraction of eleven detected compounds is also quite abundantly present in the sample. This fraction does not correspond to any of the triterpenic reference materials first selected for this study, dammar and mastic.

Mass spectral study of four major compounds of this triterpenic fraction (nos. 74, 75, 82 and 86) shows a strong peak at m/z 218, accompanied by a less intense one at m/z 203. This is typical of the primary fragmentation of pentacyclic triterpenoid compounds having a double bond at position 12 (12-ursene and 12-oleanene series), by a retro-Diels-Alder mechanism, followed by the loss of a methyl group [31,32]. Two compounds (nos. 82 and 86), identified as β - and α -amyrenones, have been reported to be present in Manila elemi (*Canarium luzonicum* or *C. commune*), Mexican copal (*Bursera cuneata*) [15] and in “Eritrean-type” frankincense (*Boswellia* sp.) [31] of the *Burseraceae* family. Compounds nos. 74 and 75 may possibly be identified as 24-noroleana-3,12-diene and 24-norursa-3,12-diene, because of the similarities with published mass spectra and elution order of these compounds, when identified in pyrolysates of *Boswellia carterii*, *B. serrata*, and *B. rivae* resins [32]. These last two compounds have also been previously detected in an archaeological resinous sample, identified as olibanum, from an Egyptian tomb dated ~1897–1844 BC [31].

Compounds nos. 72 and 73 (M_w 392) can be linked to nos. 74 and 75 (M_w 394). For the same reasons, they might possibly be 24-noroleana-3,9(11),12-triene and 24-norursa-3,9(11),12-triene, respectively [32]. These last two compounds are identified for the first time in historical materials.

The studied varnish sample is taken from a lute dating from the first half of the XVIth century. Ageing degradation of the original resin, or thermal degradation during the making of the varnish or the injection of the sample, among other phenomena, might explain the presence of these unusual compounds.

These results tend to indicate that a resin or gum-resin from a *Burseraceae* species, and possibly from the genus *Boswellia*, is the triterpenic constituent of the Maler varnish. More precise and certain identification of the botanical origin of this material is not possible, due to the absence of known biomarkers of fresh *Burseraceae* resins in the analytical results, and to the lack of knowledge on degradation products that form in these resins during ageing.

However, the presence of such a resin in the Maler varnish sample may be linked with the cited ingredients “elemi” and “incense” in varnish recipes from the XIVth to the XVIIIth century. Whereas nowadays, the name “elemi” often refers to Manila elemi, from *C. luzonicum*, the same word in ancient texts might have denoted, between other possibilities, a resin from trees of the genus *Icica*, or African elemi (or Elemi frankincense), from *Boswellia frereana* [33].

3.2.2. The Stradivari varnish sample

In addition to characteristic diterpenoids of *Pinaceae* resins, larixyl acetate (compound no. 35) and larixol (no. 29) are identified in the Stradivari sample. A sesquiterpenoid, which is probably epimanol, is also detected (no. 18). These three compounds are specific of Venice turpentine, and are not in colophony. These results show that Venice turpentine is one constituent of the varnish, in mixture or not with colophony or other resins of the *Pinaceae* family, whose presence cannot be excluded [4,34]. From the three terpenoids detected with weak intensities in this analysis (nos. 73–75), it is not possi-

Table 2
Analytical data of the three varnish samples and of resinic reference materials^a

No.	RT (min)	Compound name ^b	M _w	Maler	Stradivari	Venere	Turpentine oil	Lavender oil	Benzoin	Venice turpentine	Colophony	Manila copal	Sandarac	Dummar	Mastic	Characteristic ions m/z (% rel.)	Reference ^c
1	7.84	Myrcene	136			x	x									136 (10), 121 (20), 107 (25), 93 (75), 91 (90), 67 (100)	
2	8.76	Unidentified	176						x							176 (10), 174 (100), 156 (10), 127 (20)	
3	8.80	Linalool	154				x									137 (15), 121 (20), 105 (15), 93 (80), 91 (100)	
4	10.19	α-Terpineol	154							x						136 (55), 121 (55), 107 (10), 93 (100), 91 (80)	
5	10.38	Carene	136							x						316 (60), 121 (70), 93 (100), 91 (95), 77 (60)	
6	10.89	Unidentified	204						x							203 (80), 184 (10), 174 (100)	
7	11.10	Linalyl acetate	196				x									137 (10), 121 (20), 105 (15), 93 (70), 91 (100)	
8	12.49	Unidentified	264						X							–	
9	13.44	Valenece (or product related to)	204			x										204 (40), 189 (50), 161 (100), 133 (55), 119 (55), 105 (70), 91 (95)	
10	13.55	Caryophyllene (or product related to)	204			x										204 (10), 189 (20), 161 (30), 121 (60), 105 (65), 91 (100)	
11	13.63	l-Elemente	204							x						–	
12	14.40	Unidentified	180													121 (20), 105 (45), 91 (100)	
13	15.44	Caryophyllene oxide	220				x		x							236 (30), 204 (30), 176 (100), 161 (95), 105 (60)	
14	15.56	Neoclovene (or product related to)	236	x		x										208 (100), 177 (75), 146 (20)	
15	16.80	Unidentified	208						x							250 (30), 235 (35), 190 (55), 175 (100), 119 (50)	
16	17.51	Unidentified	250	x		x										248 (10), 188 (50), 173 (100)	
17	17.56	Acetic acid, 3-(6,6-dimethyl-2-methylene)cyclohex-3-enylidene)-1-methylbutyl ester	248	x		x										–	
18	22.35	Verticilol or epimamool	290		x					x						272 (20), 257 (80), 244 (30), 229 (20), 202 (30), 190 (30), 175 (30), 161 (30)	
19	23.65	Unidentified	270													270 (100), 242 (20), 227 (55), 199 (95), 185 (30)	
20	24.86	Unidentified diterpenoid	310								x					298 (80), 283 (30), 241 (35), 227 (40), 216 (100), 213 (30)	
21	25.02	Unidentified diterpenoid	316										x			316 (5), 300 (95), 285 (100), 203 (40), 189 (30)	
22	25.20	Unidentified diterpenoid	316							x						316 (10), 286 (70), 271 (35), 257 (60), 253 (50), 243 (30), 239 (30), 201 (30), 187 (30)	
23	25.25	Methyl cis-communatate	316									x				316 (70), 301 (40), 241 (85), 121 (75), 105 (80), 91 (100)	
24	25.33	Unidentified, without -OH	304								x					304 (5), 289 (100), 257 (30), 230 (30), 215 (25), 207 (20)	
25	25.38	Pimaral (or product related to)	286													286 (90), 291 (100), 253 (30), 241 (90)	
26	25.57	Methyl pimarate	316													316 (30), 301 (30), 257 (40), 241 (20), 180 (20), 121 (100)	
27	25.77	Methyl trans-communatate	316										X			316 (50), 301 (60), 256 (50), 241 (80), 175 (70), 105 (75), 91 (100)	x
28	25.85	Methyl sandaracopimarate	316			x					x	x				316 (40), 301 (50), 287 (25), 257 (30), 241 (35), 121 (100)	
29	25.86	Larixol	306													301 (10), 288 (20), 273 (30), 275 (60), 121 (50), 105 (60), 91 (95), 79 (100)	

Table 2 (Continued)

No.	RT (min)	Compound name ^b	M _w	Maler	Stradivari	Venere	Turpentine oil	Lavender oil	Benzoin	Venice turpentine	Colophony	Manila copal	Sandarac	Dammar	Mastic	Characteristic ions m/z (% rel)	Reference ^c
30	26.55	Unidentified diterpenoid	316									X	x			316 (10), 301 (25), 287 (30), 256 (35), 241 (40), 188 (30), 121 (100)	
31	26.56	Methyl palustrate	316	x	X	x				X	X					316 (30), 301 (15), 287 (15), 256 (70), 241 (100), 227 (10), 187 (10)	
32	26.69	Methyl isopimarate	316		x	x				X	X					316 (45), 301 (95), 257 (15), 241 (100), 185 (25)	
33	27.00	Methyl 6-dehydro-dehydroabietate	312	x	x	x									x	312 (50), 237 (100), 197 (85), 195 (70)	
34	27.14	Methyl dehydroabietate (DHA)	314	x	X	x				X	X					314 (10), 299 (20), 239 (100)	
35	27.71	Larixyl acetate	348		X	x				X	x					288 (10), 270 (30), 255 (100), 242 (40), 227 (30), 200 (40), 185 (70)	
36	27.75	Unidentified	316							x						316 (10), 274 (40), 256 (25), 161 (25), 121 (100)	
37	28.10	Methyl abietate	316		x					x	X					316 (40), 273 (10), 256 (100), 241 (50), 213 (30), 185 (30)	
38	28.31	Unidentified, without -OH	336													336 (10), 289 (20), 255 (25), 227 (30), 211 (30), 204 (100), 189 (95), 119 (60)	
39	28.33	Unidentified, without -OH	-													305 (10), 302 (15), 287 (40), 255 (80), 227 (90), 211 (100)	
40	28.80	Unidentified	336													335 (100), 266 (45), 202 (25)	
41	28.83	Unidentified, without -OH	320													320 (5), 302 (30), 287 (85), 227 (100)	
42	28.84	Unidentified, without -OH	300	x		x										300 (50), 287 (15), 268 (25), 240 (20), 225 (100)	
43	28.88	Unidentified diterpenoid	312	x	x	x				x						312 (10), 297 (20), 237 (100)	
44	29.02	Unidentified diterpenoid	342													342 (100), 185 (60)	
45	29.09	Methyl neoabietate	316		x						X					316 (95), 301 (10), 257 (20), 241 (20), 187 (20), 181 (40), 148 (60), 135 (100)	
46	29.19	Unidentified, without -OH	362													362 (10), 247 (35), 330 (10), 315 (30), 303 (75), 288 (100), 261 (90), 201 (60), 175 (60), 121 (95)	
47	29.20	Unidentified	336													336 (10), 276 (65), 121 (100)	
48	29.36	Unidentified	364													364 (15), 304 (95), 161 (40), 121 (100)	
49	29.69	Unidentified, without -OH	362									x	X			362 (5), 347 (35), 330 (25), 315 (20), 302 (70), 189 (70), 121 (100)	
50	29.71	Unidentified	319													319 (20), 301 (20), 274 (30), 256 (40), 241 (70), 189 (40), 121 (100)	
51	29.74	Unidentified	344	x												344 (20), 299 (25), 262 (30), 225 (80), 91 (95), 77 (100)	
52	29.87	Unidentified diterpenoid, with -OH	312		x											312 (25), 237 (100), 195 (25)	
53	30.07	Unidentified diterpenoid	314													314 (70), 299 (100), 257 (35), 177 (25)	
54	30.12	Unidentified diterpenoid	314													314 (40), 254 (100), 239 (40), 197 (10), 183 (20)	
55	30.20	Unidentified, without -OH	332													332 (5), 317 (10), 303 (55), 289 (70), 258 (90), 201 (75), 91 (100)	
56	30.34	Methyl 15-hydroxy-DHA	330													330 (10), 315 (70), 255 (100), 237 (20)	
57	30.46	Unidentified diterpenoid	314	x												314 (20), 299 (45), 262 (100)	
58	30.82	Dimethyl agathate	362													362 (5), 347 (35), 330 (20), 315 (30), 302 (65), 271 (45), 189 (60), 121 (100)	
59	31.12	Methyl 7-oxo-DHA	328	X	X	X										328 (30), 296 (15), 268 (15), 253 (100), 241 (20)	

Table 2 (Continued)

No.	<i>R_T</i> (min)	Compound name ^b	<i>M_w</i>	Maler	Stradhvari	Venere	Turpentine oil	Lavender oil	Benzoin	Venice turpentine	Colophony	Manilla copal	Sandarac	Dammar	Mastic	Characteristic ions <i>m/z</i> (% rel.)	Reference ^c
60	31.88	Unidentified, without-OH	–									X	X			319 (20), 303 (95), 289 (60), 271 (50), 243 (60), 107 (65), 91 (100)	
61	32.26	Methyl 15-methoxy-DHA	344	x	x	x										344 (70), 329 (100), 269 (40)	
62	32.41	Possibly methylation products of nos. 59 and 65	326	x												326 (30), 215 (70), 204 (95), 109 (100)	[19]
63	32.65	Possibly methylation products of nos. 59 and 65	326	x	x	x				x	x			x		326 (50), 294 (20), 251 (100), 185 (30)	[19]
64	33.07	Unidentified	–	x												370 (30), 340 (70), 325 (50), 173 (70), 91 (100)	
65	34.03	Methyl 15-hydroxy-7-oxo-DHA	344	X	X	X					x					329 (100), 269 (15), 187 (15)	
66	34.13	Unidentified diterpenoid	328	x	x	x										328 (60), 253 (100)	
67	35.10	Possibly methylation products of nos. 59 and 65	356	x												356 (5), 245 (60), 205 (100)	[19]
68	36.35	Possibly methylation products of nos. 59 and 65	372	x												372 (80), 165 (40), 152 (100), 112 (50)	[19]
69	36.42	Unidentified	–	x												–	
70	37.03	Unidentified	362	x												362 (60), 347 (100), 225 (20), 209 (40)	
71	37.49	Unidentified	410	x												388 (90), 315 (80), 205 (70), 95 (95), 79 (100)	
72	38.01	Possibly 24-noroleana-3,9(11),12-triene	392	x												392 (100), 377 (40), 185 (30), 174 (40), 157 (40)	[32]
73	38.84	Possibly 24-Norursa-3,9(11),12-triene	392	X	x	x										392 (100), 377 (20), 255 (20), 225 (30)	[32]
74	39.08	Possibly 24-noroleana-3,12-diene	394	X	x	x										394 (10), 379 (5), 218 (100), 203 (60), 189 (30)	[31,32]
75	39.78	Possibly 24-norursa-3,12-diene	394	X	x	x										394 (10), 379 (5), 218 (100), 203 (20), 189 (20)	[31,32]
76	41.67	Unidentified triterpenoid	454	x												–	
77	42.10	Unidentified triterpenoid	422	x												–	
78	42.21	Unidentified triterpenoid	424													424 (40), 409 (100), 298 (20), 257 (50)	
79	42.61	Unidentified triterpenoid	426													426 (30), 411 (100), 393 (70), 259 (40)	
80	43.10	Product related to lupenone	424	x												424 (100), 313 (60), 205 (90)	
84	43.33	Unidentified triterpenoid	426													426 (30), 411 (100), 393 (70), 259 (50)	
81	43.38	Possibly 24-norursa-3,12-dien-11-one	408	X												408 (60), 393 (30), 232 (100)	[32]
82	43.42	β-Amyrenone	424	x												424 (20), 218 (100)	
83	43.49	Dammaradienone	424													424 (90), 409 (10), 381 (15), 313 (70), 205 (100), 189 (70)	
85	43.89	Dammaradienol	426													426 (40), 408 (15), 315 (30), 207 (80), 189 (100)	
86	44.06	α-Amyrenone	424	X												424 (20), 409 (10), 218 (100), 203 (30), 189 (25)	
87	44.25	α-Amyrine	426													426 (10), 408 (30), 393 (25), 218 (100), 203 (70), 189 (40)	
88	45.13	Methyl dammarolonate	472													454 (45), 411 (20), 385 (100), 343 (20)	
89	46.38	Methyl moronate	468													468 (20), 409 (10), 262 (30), 248 (50), 203 (30), 189 (100)	
90	46.67	Methyl oleanonate	468													468 (20), 262 (60), 203 (100)	
91	46.70	Hydroxydammarenone	442													424 (80), 409 (10), 355 (85), 311 (70), 298 (55), 205 (100)	
92	46.92	Oleanonic aldehyde	438													438 (10), 409 (10), 232 (25), 203 (100)	
93	47.46	Methyl ursonate	468													468 (10), 409 (5), 262 (100), 203 (75), 133 (50)	

Table 2 (Continued)

No.	RT (min)	Compound name ^b	M _w	Maler	Stradivari	Venere	Turpentine oil	Lavender oil	Benzoin	Venice turpentine	Colophony	Manila copal	Sandarac	Dammar	Mastic	Characteristic ions m/z (% rel.)	Reference ^c
94	47.63	Uronic aldehyde	468										X			438 (10), 232 (20), 203 (100), 133 (70)	
95	47.76	Methyl isomasticadienonate	468											X		468 (10), 453 (100), 435 (10), 421 (50), 393 (10), 257 (20)	
96	48.24	Unidentified triterpenoid	422											x		422 (5), 410 (10), 391 (5), 203 (100)	
97	48.80	Methyl masticadienonate	468											X		468 (10), 453 (100), 435 (10), 421 (40), 393 (10), 257 (10)	

^a For clarity purpose, shellac reference samples not included, because compounds absent of historical samples.

^b Proposed attribution.

^c When specific published data needed for discussion and compound name attribution.

ble to conclude on the presence of a triterpenic resin in the varnish.

3.2.3. The Venere varnish sample

The results on the Venere varnish sample are very close to those obtained for the Stradivari. The presence of larixyl acetate indicates that Venice turpentine is one of the constituents of the varnish, in mixture or not with another *Pinaceae* resin. The comparison of the intensity of the peaks corresponding to the pimarane and abietane compounds with those corresponding to 7-oxo-DHA and 15-hydroxy-7-oxo-DHA seems to indicate that the diterpenic resin in the Venere sample is in a more advanced oxidation state than in the Stradivari sample. This is coherent with the fact that the Venere theorboe is approximately 120 years older than the Stradivari violin. From the three terpenoids detected with weak intensities in this analysis (nos. 73–75), it is not possible to conclude on the presence of a triterpenic resin in the varnish.

4. Conclusions

Compounds from aged natural compounds on three ancient varnishes of historical musical instruments are successfully separated and identified. Molecular composition of the organic fraction of a Stradivari violin varnish is analytically described for the first time, as being a mixture of linseed oil and *Pinaceae* resin(s) including Venice turpentine. The Venere theorboe varnish is very similar in composition. The Maler lute varnish constituents are linseed oil, a *Pinaceae* resin and a *Burseraceae* triterpenic resin, maybe of the *Boswellia* genus. Future work may include the study of the ageing behaviour of *Burseraceae* resins and the development of procedures to better characterize the molecular composition of individual varnish layers in multi-layer varnishes.

Acknowledgements

J. Peris-Vicente acknowledges a grant from the Spanish Ministry for Education and Culture for PhD studies and allowing him to stay in Paris for the three months training research period he spent at the C2RMF.

References

- [1] J. Hammerl, R. Hammerl, J. Violin Varnishes, R. Hammerl, Baiersdorf (1988).
- [2] J.-P. Echard, Art et Chimie: Les Polymères Proceedings, Paris, 2002, p. 75.
- [3] J.S. Mills, R. White, The Organic Chemistry of Museum Objects, Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, p. 95.
- [4] D. Scalzone, M. Lazzari, O. Chiantore, J. Anal. Appl. Pyrolysis 64 (2002) 345.
- [5] M.T. Domenech-Carbo, F. Bosch-Reig, J.V. Gimeno-Atelantado, V. Periz-Martinez, Anal. Chim. Acta 330 (1996) 207.
- [6] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [7] G. Cartoni, M.V. Russo, F. Spinelli, F. Talarico, Ann. Chim. (Rome) 93 (2003) 849.
- [8] L. Burgio, R.J.H. Clark, Spectrochim. Acta Part A 57 (2001) 1491.

- [9] P. Vandenaebale, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. van Hooydonk, *Anal. Chim. Acta* 407 (2000) 261.
- [10] G.A. van der Doelen, *Molecular Studies of Fresh and Aged Triterpenoid Varnishes*, Thesis, Unversiteit van Amsterdam, 1999.
- [11] L. Osete-Cortina, M.T. Domenech-Carbo, R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Atelantado, F. Bosch-Reig, *J. Chromatogr. A* 1024 (2004) 187.
- [12] M.P. Colombini, F. Modugno, S. Giannarelli, R. Fuoco, M. Matteini, *Microchem. J.* 67 (2000) 385.
- [13] S. Watts, E.R. de la Rie, *Stud. Conserv.* 47 (2002) 257.
- [14] M.P. Colombini, F. Modugno, M. Giacomelli, S. Francesconi, *J. Chromatogr. A* 846 (1999) 113.
- [15] J. De la Cruz-Canizares, M.T. Domenech-Carbo, J.V. Gimeno-Atelantado, R. Mateo-Castro, F. Bosch-Reig, *J. Chromatogr. A* 1093 (2005) 177.
- [16] G. Chiavari, S. Prati, *Chromatographia* 58 (2003) 543.
- [17] L. Osete-Cortina, M.T. Domenech-Carbo, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 265.
- [18] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69 (2003) 115.
- [19] I. Pastorova, K.J. van der Berg, J.J. Boon, J.W. Verhoeven, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 43 (1997) 41.
- [20] K.J. van der Berg, I. Pastorova, L. Spetter, J.J. Boon, *Proceedings of the 11th ICOM Committee for Conservation*, Edinburgh, 1996, p. 930.
- [21] R. White, *Proceedings of the ICOM Committee for Conservation Fifth Triennial Meeting*, Zagreb, 1978, p. 1.
- [22] G. Baese, *Strad* 1275 (1996) 714.
- [23] E.H. Korte, H. Staat, *Fresenius. J. Anal. Chem.* (1993) 454.
- [24] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, *Proceedings of the Tiverton Violin Conference*, Tiverton, 1988, p. 1.
- [25] A. von Bohlen, F. Meyer, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1053.
- [26] A. von Bohlen, *J. Trace Microprobe Techn.* 17 (1999) 177.
- [27] A. von Bohlen, *Anal. Lett.* 37 (2004) 487.
- [28] J.-P. Echard, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1663.
- [29] J. Dugot, *Les Luths (Occident)—Catalogue des Collections du Musée de la Musique*, vol. 1, Cité de la Musique, Paris, 2006.
- [30] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, p. 169.
- [31] C. Mathe, G. Culioli, P. Archier, C. Vieillescazes, *J. Chromatogr. A* 1023 (2004) 277.
- [32] S. Basar, *Phytochemical Investigations on Boswellia Species*, Thesis, University of Hamburg, 2005.
- [33] H. Chisholm In (Ed.), *Encyclopædia Britannica*, vol. 9, 11th ed., Horace Everett Hooper, 1911, p. 259.
- [34] R. White, J. Kirby, *Technical Bulletin*, vol. 22, National Gallery, London, 2001, p. 64.

J.-P. ECHARD^{1,2,✉}
M. COTTE^{3,*}
E. DOORYHEE⁴
L. BERTRAND⁵

Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods

¹ Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 221 avenue Jean Jaurès, 75019 Paris, France

² Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, CNRS UMR 7188, Muséum National d'Histoire Naturelle, 36, rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris, France

³ European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, ID21, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

⁴ Institut Néel, CNRS UPR 2940, 25, rue des Martyrs – Bâtiment F-BP166 – 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁵ Heritage and Archaeology Liaison Office, Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received: 18 October 2007/Accepted: 15 January 2008
Published online: 14 March 2008 • © Springer-Verlag 2008

ABSTRACT Though ancient violins and other stringed instruments are often revered for the beauty of their varnishes, the varnishing techniques are not much known. In particular, very few detailed varnish analyses have been published so far. Since 2002, a research program at the Musée de la musique (Paris) is dedicated to a detailed description of varnishes on famous ancient musical instruments using a series of novel analytical methods. For the first time, results are presented on the study of the varnish from a late 16th century Venetian lute, using synchrotron micro-analytical methods. Identification of both organic and inorganic compounds distributed within the individual layers of a varnish microsample has been performed using spatially resolved synchrotron Fourier transform infrared microscopy. The univocal identification of the mineral phases is obtained through synchrotron powder X-ray diffraction. The materials identified may be of utmost importance to understand the varnishing process and its similarities with some painting techniques. In particular, the proteinaceous binding medium and the calcium sulfate components (bassanite and anhydrite) that have been identified in the lower layers of the varnish microsample could be related, to a certain extent, to the ground materials of earlier Italian paintings.

PACS 61.10.Nz; 78.30.-j; 89.20.-a

1 Introduction

Wooden musical instruments are generally coated with a so-called ‘varnish’, in order to, first, protect them from moisture and dust, and, second, modify (and enhance) their visual appearance [1]. These varnishes consist of one or several layers of mixed organic and mineral materials prepared by the instrument maker (or a second craftsman) by grind-

ing, mixing, solubilising and/or heating the raw materials. The mixtures are subsequently applied with a brush, a piece of cloth or the bare hand on the external surface of the wooden parts [2].

Though the varnishes of ancient stringed instruments, especially of the violin family, are often revered for their beauty, very scarce information is known on the varnishing techniques used. In particular, few analytical data on the chemical compositions of the stratigraphy of the layers have been reported so far: mineral elements have been identified on samples of historical instrument varnishes using spectrographic techniques [3], scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX) [4], Rutherford backscattering spectrometry (RBS) [5], total reflection X-ray fluorescence (TXRF) [6, 7], in situ energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) [8, 9] and more recently micro particle induced X-ray emission (μ PIXE) [10]. The organic composition of some samples has been determined using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry [11], gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) [12–14] or pyrolysis-gas chromatography coupled to mass spectrometry (Py-GC/MS) [9]. The multi-layer structures of some varnishes have been described using optical and scanning-electron microscopy [4, 15, 16]. However, such analyses are usually insufficient to describe the composite layer structure of the varnish. Elemental analyses of the inorganic particles cannot lead to the unequivocal identification of the mineral compounds. Analyses of whole varnish microsamples, such as GC/MS analyses, do not allow identifying organic compounds layer by layer. Spatially resolved experiments (mappings) are required.

This paper deals with the varnish of a theorbo (instrument of the lute family) manufactured by Magno Dieffopruchar at the end of the 16th century in Venice [17]. This instrument (cf. Fig. 1a) is part of the collection kept at the Musée de la musique in Paris (registry number: E.980.2.321). According to preliminary examination under stereo-microscope and UV-light photography, the translucent, slightly yellow varnish on the soundbox seems to be original or at least very ancient.

✉ Fax: +33-1-44-84-46-41, E-mail: jpechard@cite-musique.fr

*Now at: Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris, France

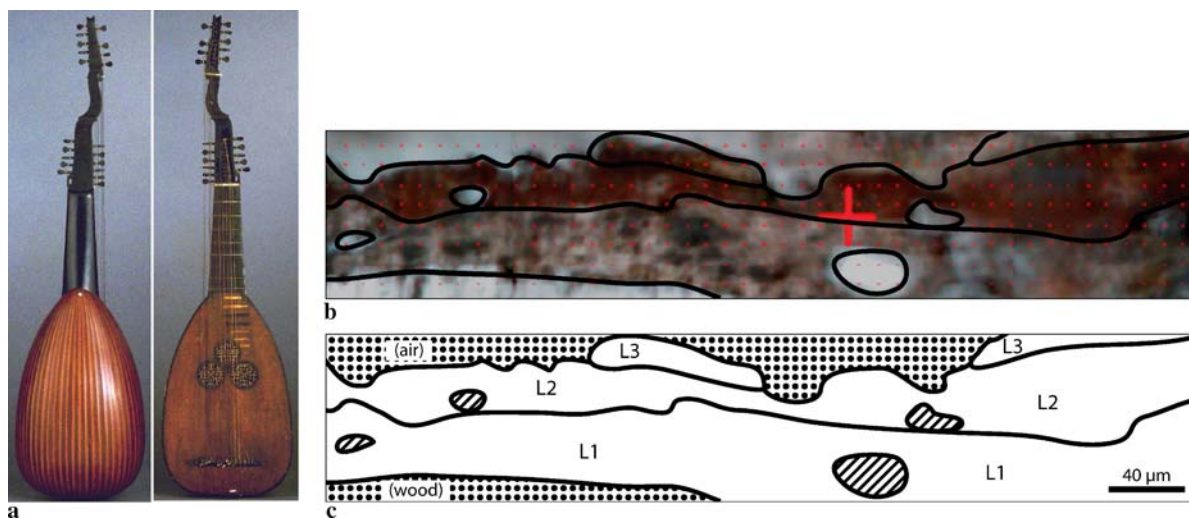


FIGURE 1 (a) Theorbo, Magno Dieffopruchar, late 16th c., Venice (coll. Musée de la musique, E.980.2.321). Photographs: J.-M. Anglès. (b) Microscopic view and (c) schematic description of the layers of the thin-section sample. Note the embedding resin (dotted areas) and the lacunae (hatched areas) in the schematic view created by the removal of solid particles during the microtome cutting

Here, we report the mapping of organic and inorganic compounds among the distinct varnish layers using synchrotron-radiation FTIR microspectrometry, and identification of crystalline phases in these layers using synchrotron-radiation X-ray powder diffraction experiments. In the field of cultural heritage, such approaches are similar to those developed to study historical paint samples [18–21]. It is interesting to note that, to our knowledge, this study is the first application ever published of synchrotron-based micro-analytical methods to the study of a varnish from an historical musical instrument.

2 Experimental

2.1 Synchrotron-radiation FTIR (SR-FTIR) microspectrometry

FTIR spectroscopy allows the simultaneous study of mineral and organic compounds through the vibrational excitation of molecular groups. By coupling the FTIR spectrometer to a microscope, such an analysis leads to the 2D mapping of the molecular distribution. The sample is mounted horizontally on a computer-controlled x/y stage allowing acquisition of maps of the sample: a FTIR spectrum is acquired at each (x, y) pixel of the map. FTIR measurements were performed at the infrared end station of the ID21 ESRF beamline (Grenoble, France) [22] using a Nexus spectrometer coupled with a Continuum confocal microscope (Nicolet), connected to the synchrotron ring. The main advantage of synchrotron radiation compared to a conventional thermal source is its high brightness, which, combined with focusing metallic mirrors, allows working with small aperture sizes ($< 10 \times 10 \mu\text{m}^2$) without any significant loss of flux. With the synchrotron source, the spatial resolution is no longer limited by some experimental factor, such as the source intensity, but rather by the diffraction limit. In the present case, the spot size was set to $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, in order to keep a high signal to noise ratio, even at low wave numbers. SR-FTIR spectra are made of an average of 50 scans between 4000 and 700 cm^{-1} , with a spectral resolution of 4 cm^{-1} .

The most appropriate geometry for infrared microscopy in such a case is transmission. For this purpose, a small fragment of varnish was embedded in a resin (Histo-resin, Leica) and transversal sections of $5 \mu\text{m}$ were obtained with a microtome (2055 Autocut, Jung, Leica) equipped with a diamond knife. Thin sections were then deposited on a ZnS window.

2.2 Synchrotron-radiation X-ray diffraction (SR-XRD)

Mineral phase identification was performed using SR-XRD at the BM02-CRG/ESRF beamline (Grenoble, France) with a $100 \times 300 \mu\text{m}^2$ monochromatic beam at the energy $E = 10.602 \text{ keV}$ ($\lambda = 1.16945 \text{ \AA}$). The sample (being approximately the same size as the beam) was loaded in a $300\text{-}\mu\text{m}$ -diameter quartz capillary and mounted on the vertical axis of the seven-circle diffractometer. A powder diffraction pattern of the spinning sample was collected in a 0.005° stepping mode scanning using a scintillation point detector between 7° and 55° (2θ).

3 Results and discussion

The varnish that was analysed consists of several layers, as previously observed on a sample taken at a neighbouring location on the object using optical microscopy [16]. Previous overall analyses by GC/MS have shown that the organic components of the varnish include a drying oil and a resin exuded from a tree of the *Pinaceae* family [14]. However, each of these layers may have a specific organic binding medium, which GC/MS analysis on a whole microsample cannot correlate with the stratigraphy. Previous SEM/EDX analyses allowed us to identify three main categories of mineral grains embedded in the varnish, among which are: (a) Ca-rich particles, (b) Ca- and S-rich particles and (c) Si-containing particles. Type (a) and (b) particles could be with some uncertainty described respectively as chalk (calcium carbonate) and gypsum (calcium sulfate) grains. The characterisation of type (c) particles appeared to be more problematic using elemental analysis [16].

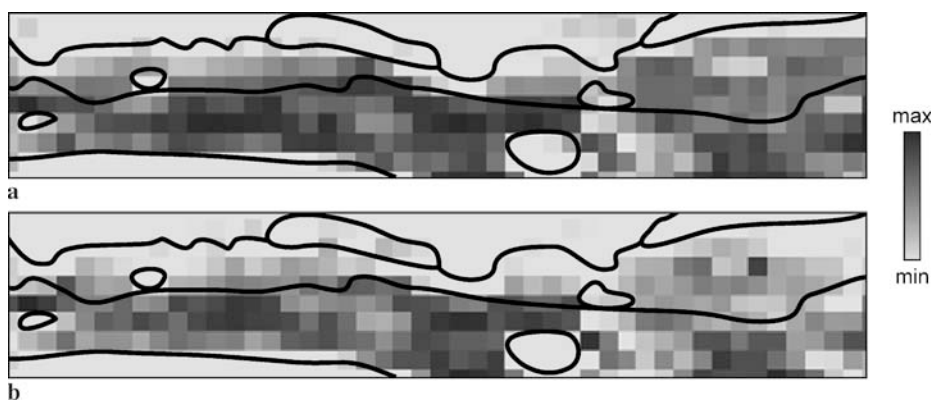


FIGURE 2 SR-FTIR maps of (a) the amide-I band (1730–1599 cm^{-1} region) and (b) the amide-II band (1594–1501 cm^{-1} region)

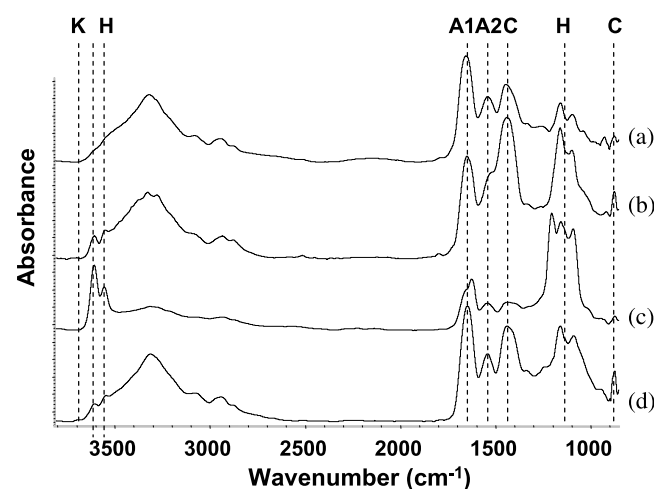


FIGURE 3 Typical SR-FTIR spectra corresponding to a pixel of (a) layer L1, characteristic of a proteinaceous material ('A1': amide-I band, 'A2': amide-II band) with a carbonate contribution around 1400 cm^{-1} , (b) a grain of calcium carbonate ('C' marks around 1400 cm^{-1} and around 876 cm^{-1}), (c) a grain of calcium sulfate hemihydrate ('H' marks around 1065 cm^{-1} and around $3657\text{--}3582\text{ cm}^{-1}$) and (d) a grain of the 'earth' material in layer L2 ('K' mark at 3698 cm^{-1})

Three main layers L1 (first layer applied onto the wood support), L2 and L3 (closer to the outer surface) can be distinguished on the sample thin section using optical microscopy (cf. Fig. 1).

When examined using optical microscopy, layer L1 (average thickness $40\text{ }\mu\text{m}$) appears white. SR-FTIR mapping identifies a proteinaceous binder, as evidenced by the spatial

distribution of the amide-I ($1730\text{--}1599\text{ cm}^{-1}$) and amide-II ($1594\text{--}1501\text{ cm}^{-1}$) bands (cf. Fig. 2). A typical characteristic infrared spectrum is shown in Fig. 3a.

Layer L1 is heavily charged with type (a) particles and coarse grains of type (b) particles. Indeed, typical bands for calcium carbonate ($1476\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$ region and at 876 cm^{-1}) are detected in this layer at the white-grain locations. In comparison with various references of carbonates involving different cations, the shape and positions of the vibrational bands are characteristic of calcium carbonate (chalk, calcite) [23]. This is coherent with the distribution of Ca as observed by SEM/EDX in this layer (cf. Figs. 3b and 4). Unequivocal identification of calcite CaCO_3 is confirmed through SR-XRD (cf. Fig. 5). In addition, type (b) grains (containing Ca and S) are present in this layer, suggesting a calcium sulfate compound. In the FTIR maps, the locations of these grains fit well with the occurrence of the SO stretching modes (1065 cm^{-1}) and OH modes ($3657\text{--}3582\text{ cm}^{-1}$) (cf. Figs. 3c and 6). This suggests a hemihydrated form of calcium sulfate ($\text{CaSO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O}$). This is confirmed by the identification of bassanite, a crystalline phase of $\text{CaSO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O}$, in the XRD diagram (cf. Fig. 5). No gypsum ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) is indeed observed neither through SR-XRD nor SR-FTIR microscopy. Small quantities of anhydrite (CaSO_4) and quartz (SiO_2) are also detected using SR-XRD (cf. Fig. 5).

Layer L2 (average thickness $20\text{ }\mu\text{m}$) appears darker, with a red-brown hue, and appears to contain type (b) and type (c) particles. This layer presents several similar spectroscopic features similar to those of layer L1: infrared data confirms the presence of bassanite, and shows lower amounts of cal-

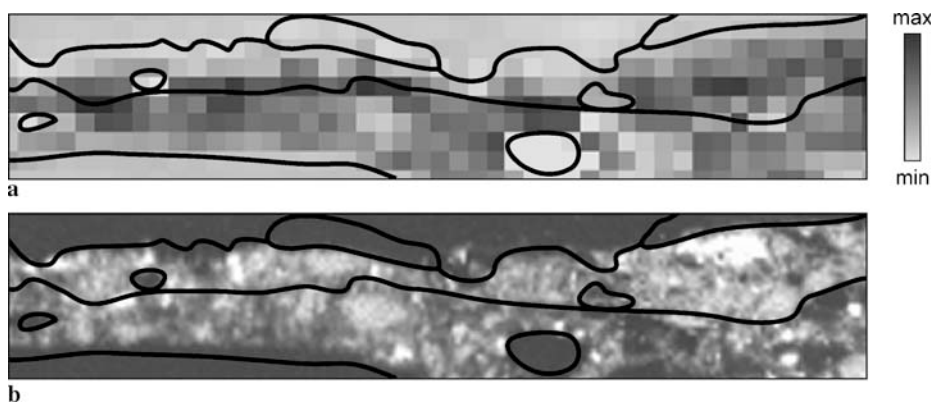


FIGURE 4 (a) SR-FTIR map of the carbonate stretching band ($1476\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$ region) and (b) SEM/EDX elemental map of Ca

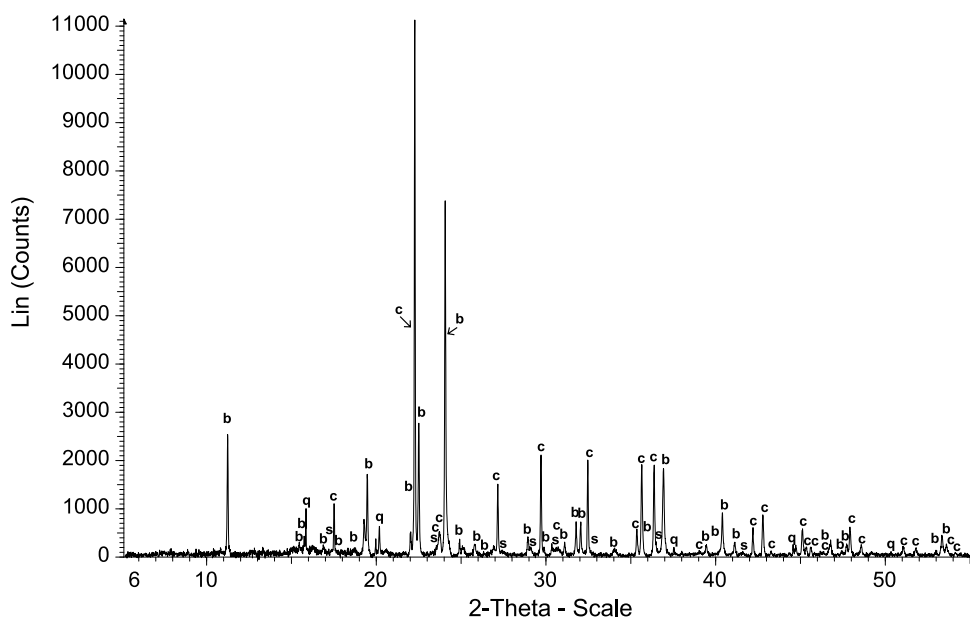


FIGURE 5 SR-XRD pattern of the whole varnish microsample. 'b' is bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-041-0224), 'c' is calcite CaCO_3 (JCPDS 01-083-1762), 's' is anhydrite CaSO_4 (JCPDS 00-037-1496) and 'q' is quartz SiO_2 (JCPDS 01-078-2315)

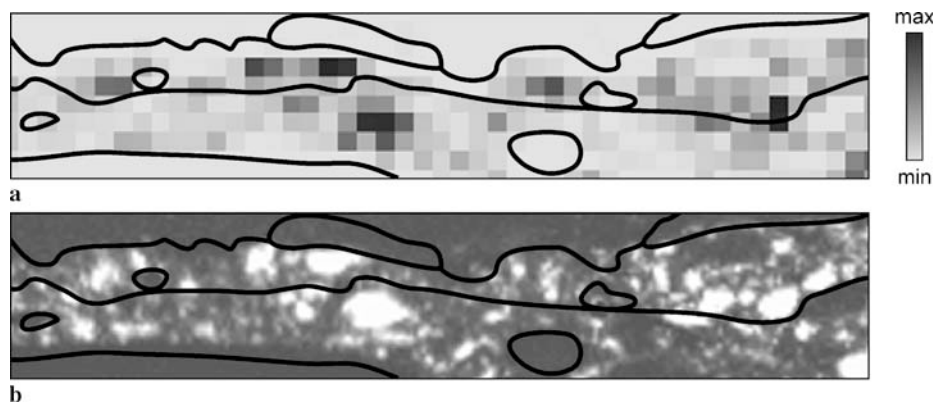


FIGURE 6 (a) SR-FTIR map of the OH stretching band in the $3657\text{--}3582\text{ cm}^{-1}$ region and (b) SEM/EDX elemental map of S

cium carbonate and a protein binder. However, an additional OH stretching band is observed at 3698 cm^{-1} using FTIR microscopy, strictly restricted to layer L2 (cf. Figs. 3d and 7). Joint identification of Al and Si in the SEM elemental maps suggests the presence of kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Probably due to its low concentration and poor crystallinity, this phase is not clearly identified in the XRD data. Neither hematite nor goethite can unambiguously be identified in the XRD data. However, a relatively higher iron content (SEM/EDX elemental map of Fe, not presented here) is observed in layer L2. This additional phase in layer L2 appears to contribute to a far higher absorption in the infrared range and may consequently be responsible for the relatively lower intensities for the amide-I, amide-II and carbonate IR bands compared to results for the layer L1.

The binding medium of the layer L3 (average thickness $10\ \mu\text{m}$) is clearly non-proteinaceous as shown by FTIR microscopy (cf. Fig. 2). No mineral phase is evidenced in this layer.

These results provide new evidence for the treatment applied to the theorbo. The lute maker (or varnisher) first applied on the wood a ground, consisting of a proteinaceous binding medium, likely to be some animal glue or egg-based material. It is mixed with calcite (commonly known

as 'chalk') and coarse grains (from a few μm to $30\ \mu\text{m}$ in diameter) of bassanite (commonly known as 'plaster of Paris'). Bassanite (hemihydrated form) is usually obtained by heating raw gypsum (dihydrated form). Anhydrite (anhydrous form) is the by-product obtained in the case of a possible over-burning (or 'dead-burning') owing to lack of temperature control [24]. No subsequent rehydration seems to have occurred. These phases may have been added as colourless fillers to increase the viscosity of the medium and to reduce its penetration in wood pores. It may be noted that calcite, even if it was commonly used in northern Europe in the preparation of grounds, could here have been intentionally incorporated in the mixture or not, since it is also a common impurity of raw plaster of Paris [24, 25]. These results may be compared to those obtained by XRD on 40 samples of grounds of early Italian paintings, revealing that they often contained gypsum and anhydrite, and rarely bassanite [24].

The varnisher then applied a second pictorial layer, quite similar in composition to the first, with additions of a material related to kaolinite, specifically for the pictorial layer. The traces of iron probably give the 'earth' its red-brown hue and may have been added as a pigment to give the layer a reddish colour.

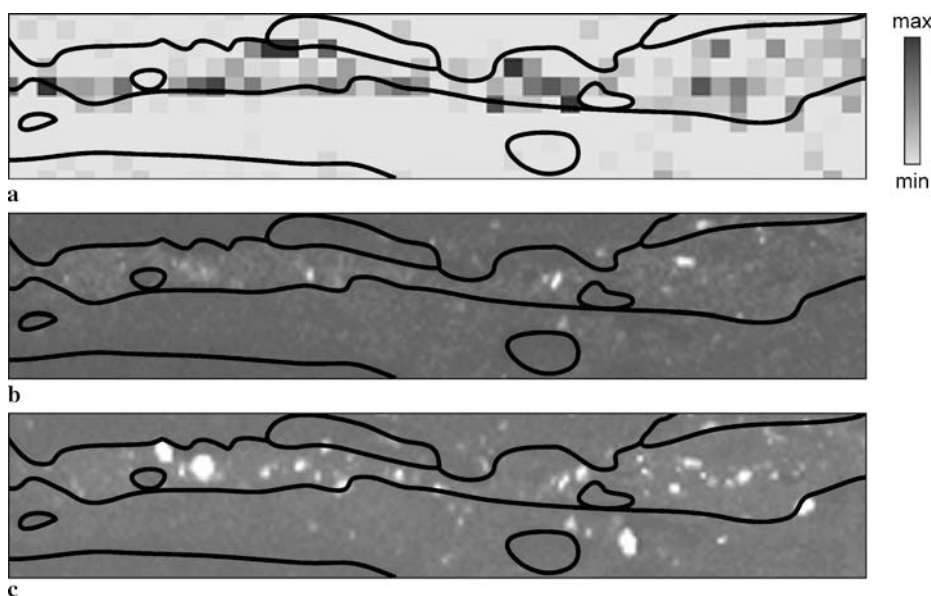


FIGURE 7 (a) SR-FTIR map of the OH stretching band in the 3715–3679 cm^{-1} region and SEM/EDX elemental maps of (b) Al and (c) Si

The last layer applied differs strongly from the two previous layers. The craftsman probably applied an oil-resin layer, whose ingredients have been previously identified by GC/MS [14].

It is striking to note that these findings could be related to a certain extent to earlier Italian painting techniques. At the end of the 16th century, when the theorbo was built, easel paintings' colourless grounds had been mostly replaced by coloured grounds. However, colourless grounds were still the most common practice for carved woods, gildings, panel paintings and furniture in Venice.

4 Conclusion

The multi-layered varnish of a Venetian theorbo from the 16th century has been thoroughly studied using SR-FTIR microscopy and SR-XRD. A proteinaceous binding medium, mixed with grains of calcium sulfate hemihydrate and of calcite, has been identified in the lower layers, and for the first time in an historical musical instrument varnish. Another crystalline phase, possibly an 'earth', related to kaolinite, has been specifically identified in one intermediate layer.

Strong variations of the infrared light absorption have been observed in a single thin-section sample, due to composition differences between layers. Future work should include the optimisation of thin-section thicknesses as a function of the sample composition, and may require several samples for heterogeneous samples.

In the case of complex and aged mixtures of materials such as varnishes of ancient musical instruments, the present work highlights the need for synchrotron radiation, and especially microbeam techniques, to study the organic and mineral compositions of layers a few micrometres thick.

ACKNOWLEDGEMENTS Beamline access and support were provided in the framework of research consortium CNRS-GDR 2762 'Matériaux du patrimoine et synchrotron SOLEIL' training school (10–13 October 2006, ESRF, Grenoble, France). J.-P.E. thanks Bertrand Lavédrine and Stéphane Vaïedelich for their support. The authors are grateful to Jean-Louis Hodeau (Institut Néel, Grenoble, France) for the careful preparation of

the XRD sample, Philippe Dillmann (Lab. Pierre Süe, Saclay, France), Cinzia Mancuso (Univ. Ca' Foscari, Venice, Italy) and Barbara Berrie and Michael Palmer (National Gallery of Art, Washington, DC, USA).

REFERENCES

- 1 J.-P. Echard, *Art et chimie: les polymères* (CNRS Editions, Paris, 2003), p. 75
- 2 J. Hammerl, R. Hammerl, *Violin Varnishes* (Hammerl, Baiersdorf, 1988)
- 3 J. Michelman, *Science* **112**, 337 (1950)
- 4 C.Y. Barlow, P.P. Edwards, G.R. Millward, R.A. Raphael, D.J. Rubio, *Nature* **332**, 313 (1988)
- 5 P.A. Tove, D. Sigurd, S. Petersson, *Nucl. Instrum. Methods* **168**, 441 (1980)
- 6 A. von Bohlen, *Anal. Lett.* **37**, 487 (2004)
- 7 A. von Bohlen, F. Meyer, *Spectrochim. Acta B* **52**, 1053 (1997)
- 8 J.-P. Echard, *Spectrochim. Acta B* **59**, 1663 (2004)
- 9 J.-P. Echard, S. Vaïedelich, *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs* (Cité de la musique, Paris, 2008), pp. 104–113
- 10 A. von Bohlen, S. Röhrs, J. Salomon, *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 781 (2007)
- 11 F. Meyer, in *Dartington Violin Conf.*, East Devon College (1995), p. 29
- 12 R. White, in *ICOM Committee for Conservation 5th Trienn. Meet.*, Zagreb, 16 January 1978, p. 1
- 13 F. Caruso, S. Orecchio, M.G. Cicero, C. Di Stefano, *J. Chromatogr. A* **1147**, 206 (2007)
- 14 J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J.V. Gimeno-Adelantado, S. Vaïedelich, *Anal. Chim. Acta* **584**, 172 (2007)
- 15 L.M. Condam, *Catgut Acoust. Soc. Newslett.* **37**, 31 (1982)
- 16 J.-P. Echard, *Les vernis de violon* (Cité de la musique, Paris, 2007), p. 82
- 17 J. Dugot, in *Les luths (Occident) – Catalogue des collections du Musée de la musique*, vol. 1 (Cité de la musique, Paris, 2006), pp. 7, 58
- 18 M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, P. Dumas, P. Tchoreloff, M. Besnard, *P. Walter, Talanta* **70**, 1136 (2006)
- 19 B. Hochleitner, M. Schreiner, M. Drakopoulos, I. Snigireva, A. Snigirev, in *Proc. Conf. Art 2002*, Antwerp, Belgium, June (2003)
- 20 L. Bertrand, Synchrotron imaging for archaeology, art history, conservation and paleontology, in *Physical Principles in Art and Archaeometry*, vol. 2 (Elsevier, 2007), pp. 97–112
- 21 N. Salvado, S. Buti, M.J. Tobin, E. Pantos, A.J.N.W. Prag, T. Pradell, *Anal. Chem.* **77**, 3444 (2005)
- 22 J. Susini, M. Cotte, P. Dumas, M. Rak, K. Scheidt, F. Polack, O. Chubar, in preparation
- 23 F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* **24**, 1253 (1952)
- 24 R.J. Gettens, M.E. Mrose, *Stud. Conserv.* **1**, 174 (1954)
- 25 R.J. Gettens, G.L. Stout, Gypsum, in *Painting Materials: A Short Encyclopedia* (Dover, New York, 1966), p. 117

Review

Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy

Jean-Philippe Echard^{a,b,*}, Bertrand Lavédrine^b

^a *Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 221, avenue Jean Jaurès, 75019 Paris, France*

^b *Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), MNHN, CNRS, MCC, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris, France*

Received 2 August 2007; accepted 25 March 2008

Abstract

For the last 60 years, varnishes of ancient musical instruments, particularly stringed instruments of the violin family dating 17th and 18th centuries, have been analysed to establish their chemical composition and multi-layered structure. The objective was to rediscover the technology for making the varnish of esteemed Italian violins and to reconstitute it. This paper reviews the physico-chemical studies published on such varnishes and also focuses on a research project carried out since 2002 at the Musée de la musique in Paris. It aims to apply in a comprehensive way different non-destructive or micro destructive methods (Py-GC/MS, IR microscopy, SEM/EDX, EDXRF, synchrotron radiation-based techniques, ...) to the study of a large and representative number of ancient varnished musical instruments from a museum collection.

© 2008 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Varnish; Musical instrument; Materials characterisation; Lute; Violin; Cultural heritage; Non-destructive analysis

1. Introduction and research aims

Many musical instruments, especially wooden ones, are coated with a protective layer that plays an aesthetical, and -supposedly- acoustical role as well. These coatings are generally called “varnishes”. It is not possible to determine when started the practice of varnishing musical instruments. In early 17th century paintings depicting musical instruments, the artist has emphasised the presence of the varnish by representing specular reflection of the varnish gloss. However, hints for varnishes in makers’ workshops are scarce if not absent from iconography [1]. Evidences of varnishes can be found in museums collections, particularly on instruments such as mid-16th century Italian lutes, still having original or at least centuries-old varnish.

It is generally considered in the field that there is an evolution in the German–Italian tradition of stringed instruments varnishes, evolution which reached its golden age with

the varnishes of instruments made in Cremona, in particular by Antonio Stradivari (ca. 1647–1737) and Giuseppe Giovanni Guarneri ‘del Gesù’ (1698–1744), the nowadays two most renowned makers. The quality and beauty of the varnishes decline after the mid-18th century.

When looking at bibliographic sources prior to 1800, there are very few texts from craftsmen, or from direct observers of their work, that describe the materials, tools or processes used for musical instruments varnishes. The text underneath the famous woodblock print “*Der Lautenmacher*”, dated 1568, mentions that only some parts of the lute are varnished by the maker (cf. Fig. 1) [1,2]. In 1580, according to documents from the Venetian archives, Moisè Tieffenbrucker, lute-maker, claims to have developed two new varnishes for lutes, one red and one green: “[...] *una nuova forma, e modo di vernice di color cremise e di verde per liuti*[...]” [3]. In 1676, a lute-player, Thomas Mace mentions the “[...] *dark-black–reddish-colour* [...]”; *only the best authors did use to lay on that colour, especially Laux Maller*” [4]. Elysabeth Burwell write around 1680–1685 a quite similar statement: “*The Bologna lutes are known by their shape and varnish, which is darkish red. Laux*

* Corresponding author. Tel.: +33 1 4484 8952; fax: +33 1 4484 4641.

E-mail address: jpechard@cite-musique.fr (J.-P. Echard).

Der Lautenmacher.



Gut Lauten hab ich lang gemacht
 Auf Lännehols/gut vnd geschlacht/
 Erstlich vber die Form gebogn/
 Darnach mit Saiten vberzogn/
 Vnd angestimmt mit süßem Klang/
 Eben gleich figuriertem Gesang/
 Gefürnist Kragen/Bodn vnd Stern/
 Auch mach ich Geigen vnd Quintern.
 d üj Der

Fig. 1. “Der Lautenmacher” (the lute-maker), plate reprinted from ref. [2]. The 7th verse is “Gefürnist Kragen/Bodn und Stern” ([I] varnished the neck/body and end-clasp) [1].

Mauler and Huntsfrith have been the two chiefest lute-makers that have lived at Bologna, [...]” [5,6]. However, these last two quotes are written more than one century after the death of the lute-maker Laux Maler in 1552. In August 1708, Antonio Stradivari refers to a varnish in the following sentence: “*Compatirà l’tardanza del violino che è stato la causa per la vernice per le gran Crepate che il sole non le facia aprire*” [7,8]. Even if its meaning is still subject to clarification, it does not describe any materials nor processes involved in making the varnish [9]. Documents gathering varnish recipes produced before the 19th century are often written by scholars, having only a loose connection with people in charge of varnishing. They include several recipes dedicated to musical instruments [10–12].

The lack of reference texts about the varnishing of musical instruments, has probably contributed to the spread of the idea of “a lost secret”. Since the 19th century, the esteemed varnishes are the topic of many publications describing or commenting their appearance and general properties, or proposing empirical reconstitutions, giving a list of materials that might have been used. Writings by Reade [13], Mailand [14] (reported by Tolbecque [15]), Fry [16], Fulton [17], Hill [8], Sacconi [18] and Michelman [19] are some of the most famous ones.

The aim of this paper is to review previous researches focusing on the physico-chemical characterisations of the composition and structure of early musical instruments varnishes. To date, only one paper, published in 1981, dealt with the challenges of the chemical analyses of bowed instruments

varnishes [20]. Since, new analytical tools have been developed and new studies on varnishes have been published. We will first describe the nature of a typical varnish for musical instruments, and then review the published analyses with a special interest in the relevance of the varnishes studied. Finally, a new analytical approach resulting from recent studies carried out at the laboratory of the Musée de la musique in Paris will be presented and discussed.

2. General description of a varnish

From a structural aspect, a varnish can be defined in a simple manner as one or several layer(s) of an organic film-making substance coated onto the surface. These layers may contain inorganic particles. Organic compounds are natural products such as drying oils, essential oils, tree resins and gums, insect resins, dyes, various proteins or polysaccharides used alone or mixed together, possibly purified, pre-treated or diluted in a volatile solvent. Inorganic compounds -present as oxides, hydroxides, carbonates, ...- may be added as pigments, fillers, siccatives or substrates for lakes (cf. Table 1) [21]. Natural organic substances may also contain inorganic elements present as impurities. Instrument-makers usually distinguish three families for varnishes:

- spirit varnishes: resins dissolved in alcohol;
- essential oil varnishes: resins dissolved in volatile oils;
- oil varnishes: resins mixed with siccative oils.

Table 1
 Examples of materials for musical instrument varnishes

Examples of materials for musical instrument varnishes		
Organic	Oils	Linseed oil*
		Walnut oil*
		Castor oil
	Diterpenic resins	<i>Pinus</i> sp.* (Venice turpentine*, colophony, Strasburg turpentine)
		Sandarac*
		Copal(s)*
		Mastic*
	Triterpenic resins	Elemi(s)*
		Dammar
		Baltic amber*
	Fossil resins	Shellac*
	Insect resins	Dragon’s blood
	Gums and gum-resins	Gamboges
	Proteins	Egg
Animal glues*		
Waxes	Beeswax*	
Natural dyestuffs	Madder*	
	Cochineal*	
	Saffron	
	Brazil wood	
Inorganic	Pigments	Cinnabar or vermilion*
		Orpiment*
		Hematite*
	Siccatives	Litharge
	Fillers and others	Chalk*
		Gypsum and other calcium sulphates* Quartz or glass* Mica*

(*) indicates such materials have been identified using chemical analyses.

Coatings of ancient wooden musical instruments might have been realised in many different ways. The layers structure could be characterised by the layers thicknesses and the morphology of the interfaces (roughness, interpenetration, etc.) between the wood and the first layer, between layers and of the varnish upper surface.

3. Review of articles on varnish analyses

3.1. Varnishes

The earliest analytical works reported on musical instruments varnishes appear to be those by Michelman in the late 1940s. He publishes semi-quantitative atomic emission spectroscopy (AES) analyses thanks to the help of chemists, such as Conдах, who analyzes varnishes from a cello made by Francesco Ruggieri in 1691 [22], from the “Prince Gurski” cello, made by Antonio Stradivari in 1697 [23,24], from a Nicolo Amati cello dated 1682 [25] and from eleven other instruments [26,27]. He mainly attributes the major elements detected to metal rosinate, responsible for the colours of the varnishes.

Twenty years later, in addition to these results, Conдах reports research on several ancient Italian instruments varnishes. He provides a few melting points measurements and solubility tests, and four elemental analysis obtained by AES. A cross section micrograph, from a Goffriller cello varnish (dated 1700, 1730 or 1731, cf. Fig. 2) is presented. He mentions to have identified proteins and fatty acids on a 1669 Guarneri instrument, and drying oil with colophony on another instrument, using coloured indicators and Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) [28–31].

In 1977, White, at the National Gallery, London, applies his expertise in fine art painting analysis to three varnishes of bowed stringed instruments. He publishes the first molecular analyses of organic compounds present in ancient varnishes using gas chromatography (GC) [32]. Five more analyses by White, are later reported in a publication specialised on violins [33–35]. Natural resins (*Pinus* sp. resins, and in some cases sandarac, copal and mastic or dammar) and drying oils are identified in these eight varnishes. Regarding organic compounds, a recent paper reports the identification of drying oil in the varnish of an Italian double bass [36].

Tove and coworkers performed in 1980 Rutherford back-scattering (RBS) and proton induced X-ray emission (PIXE) measurements on seven ancient varnishes [37,38].

In the transcription of an oral communication given by Baese, the use of GC, FTIR, pyrolysis, reactive dyes for pigments and proteins, SEM/EDX, nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray diffraction (XRD) is reported for analysing three varnish samples. Surprisingly, succinic acid crystals, mixed with drying oils and diterpenoids, were identified. It has been attributed to the use of “fused Baltic amber” as a varnish ingredient. Unfortunately no chromatogram, diffraction pattern or other data are provided for these otherwise unique results [39]. Such results have never been confirmed by other scientists.

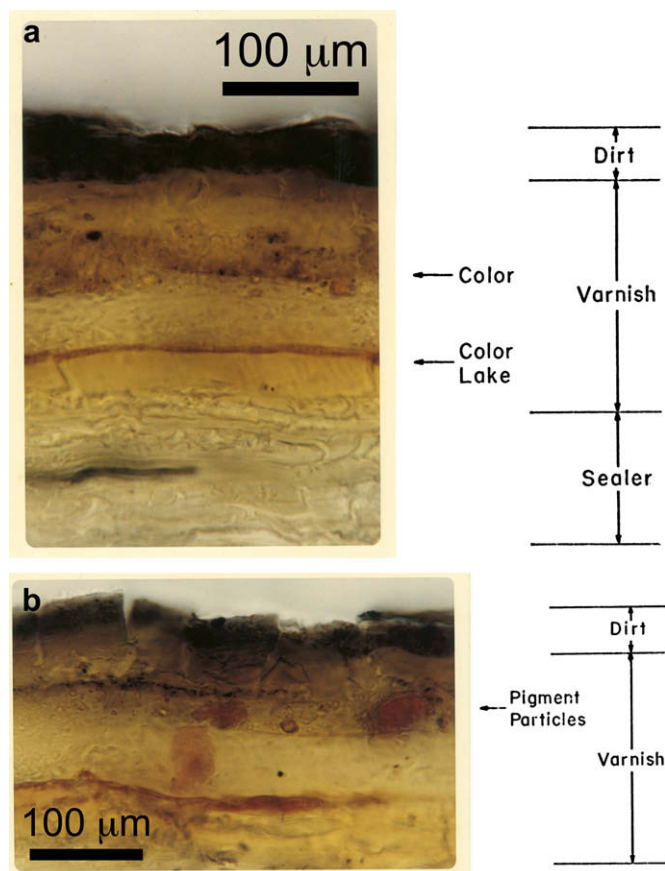


Fig. 2. Commented microphotographs of a varnish sample cross section from a Goffriller cello, reprinted from ref. [30] (from an original copy now at the Scientific Research Department, National Gallery of Art, Washington, DC). For clarity purpose, scale bars have been added for this reprint, according to the size of the original prints and magnification indicated in ref. [30].

A cross section of a varnish is presented by Conдах in a report [30], and here reprinted on Fig. 2, but the first published attempt to investigate the multi-layered structure of ancient varnishes has been disclosed in 1988 by Barlow and coworkers for a Stradivari cello dated 1711 and on three other instruments. The presence of a substratum so called “ground layer” has been evidenced. Scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX) analysis indicates a high mineral content in this layer. Authors suggest the presence of red pouzzolona earth as a possible mineral additive, based on its strong EDX spectrum similarities with the particles observed in the Stradivari varnishes [40–42].

In 1988, Nagyvary and Ehrman using SEM/EDX have studied four varnish samples, partially dissolved in dichloromethane, from ancient Italian instruments. Inorganic particles as small as 200 nm were identified as a variety of mineral compounds such as feldspar and quartz [43,44]. Years later, Nagyvary mentions other analyses performed on other ancient Italian varnishes [45–47].

FTIR analyses in reflection mode on fifteen 18th century instrument varnishes is reported in 1993 [48,49]. Meyer mentions 33 analyses on varnishes using FTIR, allowing the identification of three types of mixtures: sandarac/shellac

mixtures, shellac alone or major, and mixtures of a drying oil with small quantities of pine resin and mastic [50]. Very few explanations about the database of reference materials used for identifying these rather specific mixtures are given. According to an unpublished work of Meyer, the varnish of an archlute from the Musée de la musique collection, Paris, has been studied using a spot test for protein identification on a cross section: no protein has been detected, and the nature of the spot test has not been described [51].

Inorganic analyses of varnishes micro-sampled from 19 instruments have been published by von Bohlen and coworkers using Total reflexion X-Ray Fluorescence (TXRF) [52–57]. The quantitative data allows the author to propose elemental analytical pattern specific either to individual instrument-makers or production centres [54], to retouches [56,57] or to contaminations by casting materials [56–58]. Elemental inorganic analyses of seven varnishes were recently obtained by von Bohlen and coworkers using μ -PIXE. In particular, the elemental distribution through the varnish thickness was reached using line-scans through samples cross sections [59].

Recently, cracks, wrinkles and other alterations of 73 musical instruments varnishes were documented at macroscopic and mesoscopic scales, leading to a possible typology of surfaces changes with ageing [60].

3.2. Woods

Numerous dendrochronological studies have been published on the *in situ* dating of numerous well-documented instruments soundboards, made of resinous woods, usually spruce (see for example refs. [61–67]). Dendrochronology may allow to assess the maximum drying time of the wood between the cutting down of the trunk and the instrument-maker's woodworking.

Other works dealing with characterisation of wood parts of ancient instruments have been published. It aims to better understand chemical treatments applied to the woods prior to varnishing or even to carving.

Tove and coworkers present the first RBS and PIXE results on wood samples [37,38]. Nagyvary, using SEM observations on three wood samples (spruce from the Stradivari the "Betts" violin dated 1704, wood from a Guadagnini dated 1750 and a Guarneri violin dated 1735), discovered many inorganic residues and high concentrations of salt. He attributes these compounds to the soaking of the wood in seawater, before carving. Trace of hyphae and fungal growth would support the hypothesis that the wood was kept in a moist condition. He also attributes the changes of the wood structure (altered intracellular openings) to the action of microorganisms during immersion in water [44]. Applying SEM to 13 well-described spruce samples from Italian bowed instruments, Barlow and Woodhouse however showed that openings of intracellular pits were not to be systematically observed in ancient violins [68].

Baese reported refractive index measurements of a maple sample from a Stradivari instrument and a spruce sample from a Guarneri instrument dated 1689. This study is to date, the only one measuring optical properties of ancient woods [69].

A recent study by Nagyvary and coworkers applied nuclear magnetic resonance (NMR) and attenuated total reflection (ATR) FTIR in order to compare maple samples of five ancient instruments to recent maple wood. Authors favour the hypothesis that the differences observed are due to a preliminary wood treatment and not to a natural ageing of the wood [70].

4. Discussion

4.1. Analytical methods used in the reviewed varnish analyses

The published papers present a maximum of 137 analyses of ancient instruments varnishes, and 21 wood samples analyses. Unfortunately, very few varnishes have been fully analyzed, and the results presented deal either with:

- the functional or molecular composition of the organic matter (oils, resins, etc.);
- the elemental composition of the inorganic matter (pigments, siccatives, etc.);
- the morphology of the varnish layers on the instrument.

We have then only a limited characterisation of musical instruments varnishes (cf. Fig. 3).

Furthermore, sometimes, useful information is missing in the published papers. For instance, a high content of nitrogen has been attributed to proteinaceous material in varnishes and amino acids identification in three varnishes has been used to characterise the animal glue, but the experimental procedures are not well detailed [28,30,31].

Among other tests that have been applied, melting points and solubility tests do not allow a certain identification, particularly in the case of aged mixture of natural compounds [28,30,31]. Spot tests (for proteins, lake pigments or gums)

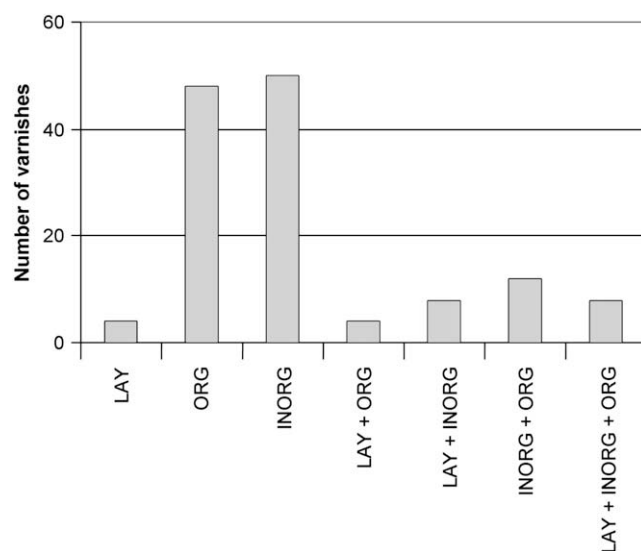


Fig. 3. Analytical aspects studied in the reviewed papers: layers structure (LAY), organic analyses (ORG) and inorganic analyses (INORG).

[33,34,39,51] may give good information but such techniques are subject to be biased by the wood base or any contamination from handling/sampling.

FTIR spectroscopy is applied for characterisation of organic matter in transmission mode, by dispersing the varnish sample in a KBr matrix, or in reflection mode, directly on the sample [30,31,48–50]. The identification is performed by matching the sample spectrum (or at least some vibrational bands) with a reference spectrum (or vibrational bands) in the database. Unfortunately, very little information about the database used is given in the reported analyses. The published results should then be considered cautiously, the certain determination of the composition of aged mixtures of oils and natural resins being often impossible using only FTIR [71–73].

Chromatographic techniques, GC and GC coupled to mass spectrometry (GC/MS) have been applied to separate and identify organic molecules, after proper preparation of the sample, consisting in solubilisation [32,33] sometimes followed by methylation [32,33,36]. These techniques have been already applied mainly for the identification of resinous or oily materials used as binders in fine art paintings (see for example refs. [74–77]). The molecules identified may be attributed to one family of natural products, or even be specific to one product (for example, larixol is specific to the resin produced by *Larix decidua*, commonly known as “Venice turpentine”). These powerful techniques give no information on the polymeric fraction of the varnish. Natural ageing processes influence the chemical composition of the varnish. GC/MS allows not only to identify the original constituents and the deterioration products, but also to quantify the oxidation state of the materials [75].

The inorganic matter has been investigated using elemental analyses only. TXRF and μ -PIXE applied to historical instruments varnishes since 1990 can be considered as quantitative techniques after a proper calibration [53–57,59]. Other analytical methods, including the oldest AES [27,30,31] and PIXE/RBS [37] methods should be considered as qualitative analyses, as well as those performed using SEM/EDX [40,43,44]. These elemental analyses alone give useful but limited information on the material. SEM/EDX analyses allows the elemental analyses of individual particles, which have been identified by comparison to reference materials spectra [40] or to a spectral database from the field of petrography [43]. However, such analytical technique does not allow distinguishing compounds having similar elemental compositions. It has to combine with crystallographic analyses or infrared spectrometry for a better identification.

The layers structure (number, thickness) and the morphology of the interfaces between the layers have been investigated using light microscopy. The sample must keep all the varnish layers, from the top surface down to the wood. Some authors report observations of samples which seem to have been previously embedded in a transparent resin and cut into thin slices with a microtome, allowing light microscopy in transmission mode under regular light [30,39] with addition of crossed polars filters to assess the crystallinity of the mineral particles [45] or under ultraviolet illumination to induce the fluorescence of the

materials [39]. Nagyvary and Ehrman produce high magnifications SEM images from varnish samples where it is however impossible to distinguish different layers [43]. Conversely, Barlow and coworkers present several SEM images of cross sectional views of freshly-prepared non-polished samples, giving a clear understanding of the differences in texture and morphology between the layers [40–42,78].

All these analytical techniques require the sampling or micro-sampling from an ancient musical instrument. Some papers report the sampling of 0.5 g [30,31], 1–2 cm² [32] or even 28 cm² [27] of varnish, which is nowadays considered as an excessive quantity of matter to be removed from a museum object. Thanks to the evolution of the analytical equipments, this could be significantly lowered.

4.2. Types, origins and dates of making of the musical instruments studied

Many types of musical instruments may be coated with a varnish: guitars, harps, citterns, viola da gamba, lutes, some harpsichords and pianoforte, among others. Scientific literature primarily focuses on the violin family instruments: violin, viola, cello or double bass (cf. Fig. 4). Among 137 instruments studied, only two are not belonging to this family. It may be noted that, for one third of the reported analyses, the type of the instrument is not clearly given and we have deduced from other information that it is probably of the violin family.

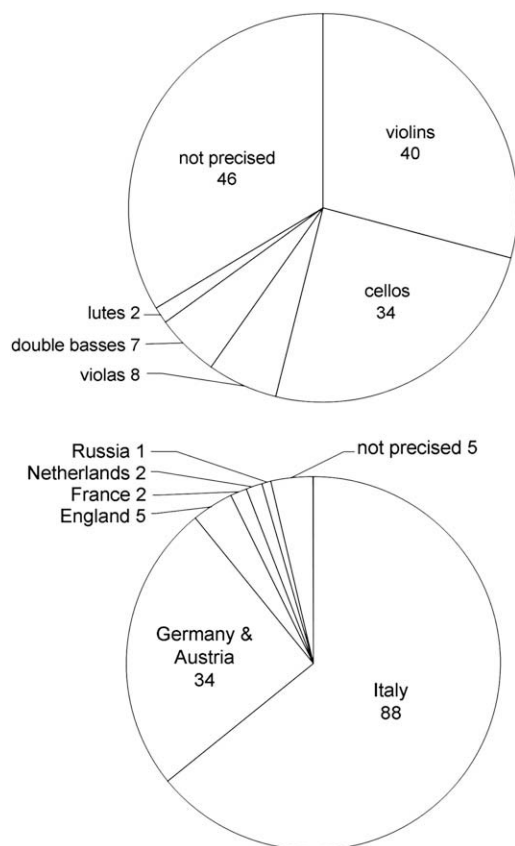


Fig. 4. Types and regional origins of the instruments studied in the reviewed papers.

Most varnishes analyzed are sampled on Italian instruments (cf. Fig. 4). Among the 137 results, 88 (i.e. 64%) are from Italy, and 40 (i.e. 29%) are from Cremona (city where the Amati family, Antonio Stradivari and Giuseppe Guarneri were established). In addition, around 25% of the studied instruments have been made in places nowadays part of Germany or Austria. These regions (in Italy, Germany, Austria) have, in fact, counted the highest number and famous production centres for instruments in Europe.

The oldest varnishes analyzed are from two Andrea Amati instruments dated 1541 and 1560 respectively. The other varnishes analyzed are from instruments made after 1650.

In fact, most of the former studies focused on Italian violins made between 1650 and 1750, and papers refer to “*the old Italian varnish of Stradivarius, Amati, Guarnerius*”, considering that, between the mid-16th and the mid-18th centuries, only one type of varnish may have been used. The visual differences (in colour, composition, ...) between instruments would then be explained as minor changes in the recipe from one workshop to another.

4.3. A general picture of the ancient musical instruments varnishes?

We attempted to establish varnishing trends from the 45 instruments on which published results are documented enough and can serve as references for further work, as it is illustrated in the following:

In 11 of the 19 organic analyses that have been performed, siccative oils have been identified. It may be concluded that these varnishes (more than 50% of the group) are oil varnishes.

Experts commonly accept that lead-containing mineral siccatives, and especially litharge (PbO), have been used to shorten the drying time of oil-based varnishes. Lead (Pb) has been detected in 19 of the 37 inorganic analyses having been performed (more than 50% of the group).

But, out of the 13 varnishes on which both organic and inorganic analyses have been performed, only five are found to contain both a drying oil and lead (Pb), whereas four contain Pb but no drying oil. It is not possible to conclude on the systematic use of lead-based drier for oil-based varnishes from this limited number of experimental data.

Since most of the studied 17th–18th centuries Italian varnishes were oil varnishes (nine out of 11 studied varnishes), it is difficult to draw a general conclusion.

5. Proposal of an analytical scheme for instrument varnish

5.1. Principles

Recently, the Musée de la musique, in collaboration with other institutions, has developed a research programme on historical musical instruments varnishes, to fulfil several objectives including:

- Better knowledge on the materials and processes for varnishing musical instruments (and not only of the violin type) in different European regions, before 1800;
- lowering of the number of samples and their sizes for analysis;
- assessment of the varnishes sensitivity, and optimisation of their conservation conditions.

This was an unique opportunity to implement a strategy in the manner of analysing historical instruments varnishes.

5.2. Methodology

For our study we have selected well-documented instruments (provenance, maker, date, ...) mainly from the Musée de la musique collection [79]. Though they have been rarely studied in the past, lutes and instruments of their family (archlutes, theorbos ...) are some of the oldest surviving stringed instruments, some of them having been produced in the first half of the 16th century. These instruments appear to be relevant to reach the objectives of our study.

The status and historical value of these instruments led us to use *in situ* non-destructive procedures, adapted from those already applied for analysis of fine art collections (cf. Fig. 5).

Examination of the instrument under visible and UV lights reveals most of the inpaintings, dust, worn varnish areas, and glue marks. Using *in situ* microscopic observations of the varnish in reflection mode, the density, colour, size and transparency of the eventual mineral particles may be described [80,81]. EDXRF elemental analyses are now routinely in the museum field [82]. When studying varnishes of musical instruments, care should be taken of the interaction volume that is analyzed. In fact, tests have shown that with the EDXRF system used at the Musée de la musique, the interaction volume goes through the whole thickness of the varnish, and at least through several millimetres of the wood underneath. As a consequence, it is not always possible to distinguish elements being present in the varnish or in the wood.

These techniques deliver the same type of data than those obtained in the past with destructive analyses: microscopic observations [44] or AES [22–27]. EDXRF allows qualitative

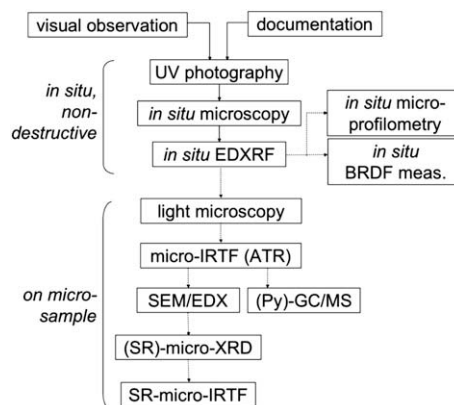


Fig. 5. Sequence of analytical techniques to study varnishes of historical musical instruments at the Musée de la musique, Paris.

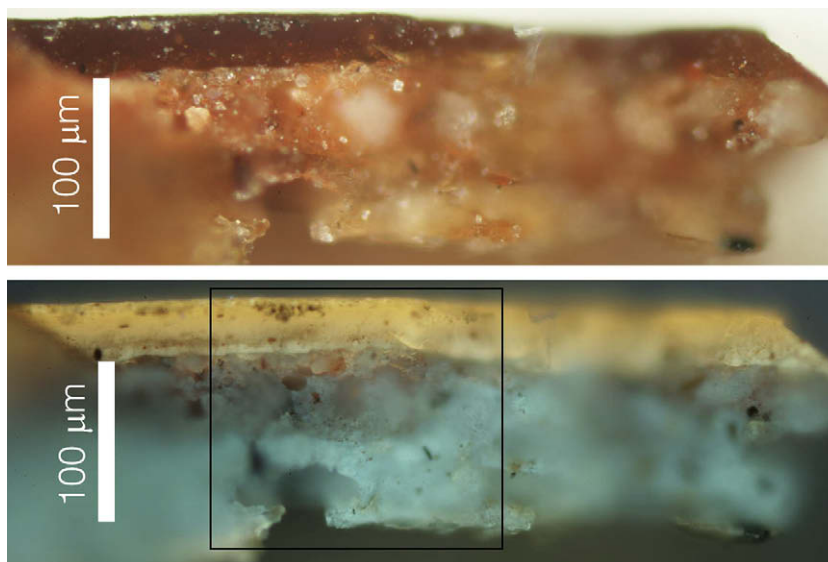


Fig. 6. Cross section of the Magno Dieffopruchar theorbo varnish, observed under light microscopy with visible light (top) or under UV illumination (bottom). The black rectangle locates the area showed in Fig. 7.

comparisons to be drawn from a statistically significant number of varnished areas on each instrument (typically between 20 and 50 spot analyses per instrument).

In situ non-destructive techniques to measure the surface and optical properties of varnishes are now being tested.

These *in situ* methods are also used as preliminary tools in order to select the area for sampling a micro-quantity of varnish material, if necessary.

In order to get the maximum information from one sample, a set of non-destructive observation and analytic techniques are then applied, such as FTIR microscopy in transmission mode (if the sample IR transmission is adequate) or configured in ATR mode. In addition, XRD can identify phases of crystallites, if present, dispersed in the sample. Nowadays, SEM/

EDX observations and analyses may be performed using low vacuum scanning electron microscopes, avoiding the coating of the sample.

Elementary mappings (using SEM/EDX) or mappings of specific vibrational band (using micro-FTIR) is performed on thin slice samples exhibiting heterogeneous aspects. The use of a synchrotron IR source allows reaching a spatial resolution of 5–10 μm .

Finally, minute amounts of organic matter may be destructively analyzed using micro-analytical techniques such as GC/MS or Py-GC/MS, following procedures having been developed for the study of organic materials on works of art (see for example refs. [83–86]).

5.3. Preliminary results

In 2002, such an analytical scheme has been applied to the varnish of a French “bass viol” (by Michel Collichon, 1683, coll. Musée de la musique, E.980.2.667). The microscopic examination of a cross section revealed a single coating layer, approximately 20 μm thick, directly applied onto the wood. The layer exhibits a bright orange fluorescence under UV illumination. No mineral particle has been observed. GC/MS analysis obtained from the sample allowed to identify the varnish as being a shellac resin partially dewaxed [87].

For the first time, the coupling of two non-sampling techniques -*in situ* microscopic observations in reflection mode and *in situ* energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry- has been applied to 15 instruments (including seven Stradivari instruments), allowing the identification of pigments such as vermilion (or cinnabar) and orpiment dispersed in several instruments varnishes [88]. Multiple EDXRF spot analyses on different varnished areas of a single instrument revealed the heterogeneity of the inorganic contents [89]. The possible influence of inorganic electrolyte

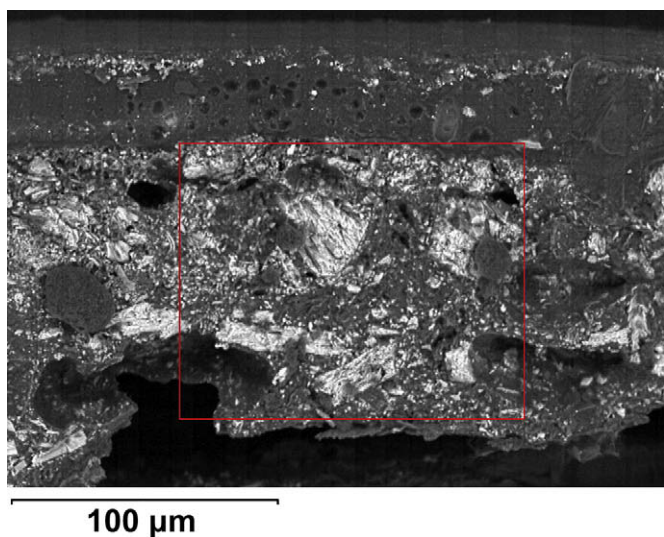


Fig. 7. Cross section of the Magno Dieffopruchar theorbo varnish, observed under SEM (back-scattered electrons mode). At least six layers can be identified. The red rectangle locates the area mapped in Fig. 8.

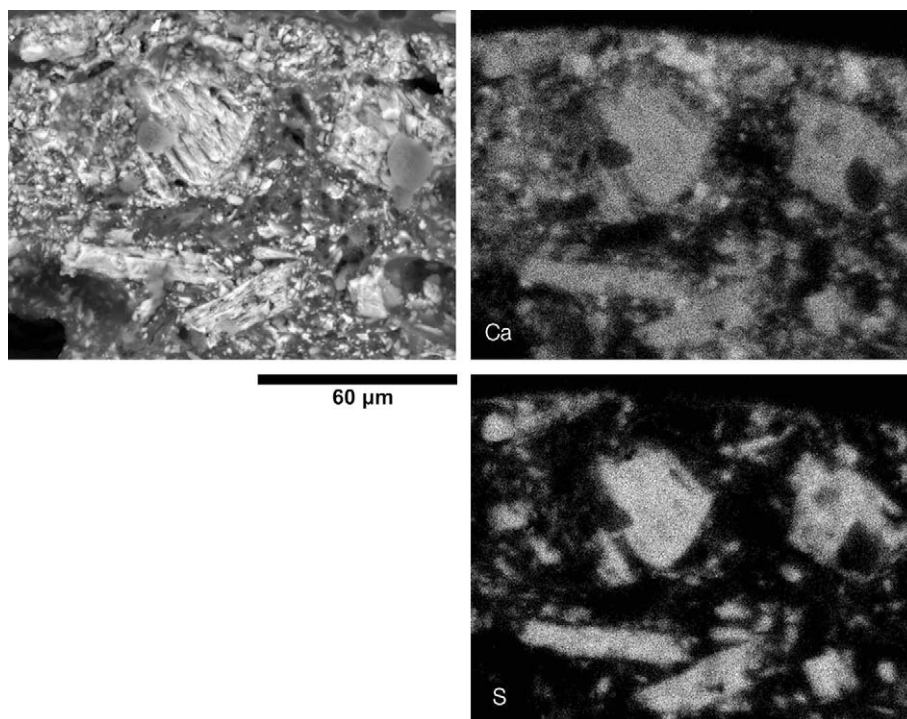


Fig. 8. Calcium (top right) and Sulphur (bottom right) mappings of the area represented (top left) in back-scattered electrons mode.

contamination by musicians' sweat on inorganic analyses of violin varnishes and woods has been showed [88] and is still under study [90,91].

The chemical composition of four varnishes, including one from the oldest surviving lutes (by Laux Maler, before 1552, coll. Musée de la musique, E.2005.3.1), and one from a Stradivari violin (the “Sarasate”, 1724, coll. Musée de la musique, E.1729) have been analyzed by GC/MS [80,81,92]. Recently, FTIR microscopy in transmission mode and Pyrolysis-GC/MS (Py-GC/MS) were applied on three more Stradivari varnishes: while the FTIR method preserves the samples and let them unmodified for further analyses, it did not allow determining the presence of drying oils in the mixtures with terpenic resins. During Py-GC/MS experiments, the samples (less than 0.5 mm²) were consumed, but led to the identification numerous biomarkers for aged drying oils and diterpenic resins (*Pinus* sp.) [89]. It may be noted that similar results have been obtained on three lacquered caskets made in Venice ca. 1570–1590 [93].

The layers structure has been investigated using light microscopy (visible and UV light) and SEM/EDX observations and producing occasionally elemental maps [69,70,76,78,83]. In the case of one theorbo (lute-type instrument, by Magno Dieffopruchar, Venice, end of the 16th century, coll. Musée de la musique, E.980.2.321), these microscopic techniques have been applied to a non-embedded, non-polished, freshly broken varnish sample (cf. Figs. 6–8) [80,81]. It has then be possible to re-use the same sample for further analyses at a synchrotron radiation (SR) facility: SR-XRD analyses of the whole sample and SR-FTIR mapping of a thin slice have led to the precise phase determination of the

different forms of calcium sulphates that could not be described nor differentiated using only SEM/EDX. In addition, the proteinaceous nature of the binding media in the lower layers has been evidenced using SR-FTIR [94].

In order to link the chemical results with the ingredients that were reported to be used for varnishes, a dedicated database of varnish recipes from bibliographic sources prior to 1800 has been developed. To date, this database counts around 400 recipes [10].

Finally, we are carrying out other studies on the optical effects of the varnishes on the visual appearance of wood, by studying the bidirectional reflectance distribution function (BRDF) of light and by using confocal microscopy for microprofilometry measurements [95,96].

6. Conclusions

Except for some 40 instruments of the violin family, made by a small group of makers in Northern Italy between 1650 and 1800, there is a lack of knowledge about varnishing techniques applied on ancient musical instruments. It is due to the fact that scholars who have published papers on varnishes analyses were focusing on a recipe of “the [unique] lost Italian varnish”, and not on a holistic understanding of varnishing practices depending on workshop, places and periods of time.

We are proposing an analytical strategy, which includes *in situ* or micro-analytical methods to the investigation process. Same types of analyses can be carried out nowadays but on smaller samples or even without sampling. Other techniques -such as *in situ* spectrofluorimetry and spatially-resolved spectrometry of organic materials- are currently being

considered to be implemented to the investigation process. All this work should not only help to better understand ancient varnishing techniques but also to improve the conservation of historical musical instruments.

Acknowledgments

This research is part of a Ph.D. research work, supported by the Cité de la musique, Musée de la musique, Paris and the Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, Paris. The authors acknowledge Florence Gétreau, Barbara Berrie, René de la Rie and Joël Dugot for thoughtful indications and suggestions.

References

- [1] F. Gétreau, L'image du faiseur d'instruments de musique à la Renaissance, in: T. Seebass (Ed.), *Imago Musicae XVI/XVII 1999/2000*, Libreria Musicale Italiana, Lucca, 2001, pp. 117–136.
- [2] J. Amman, H. Sach, *Eygentliche Beschreibung Aller Stände auff Erden*, Georg Hirth, Munich, 1884, facsimile of the 1568 ed.
- [3] P.L. Polato, *Liutai veneziani nei secoli XVI, XVII e XVIII: ricerca documentaria nell'Archivio di Stato di Venezia, Il Flauto Dolce* (1985) 6–15.
- [4] T. Mace, in: *Musick's Monument*, T. Radcliffe & N. Thompson, London, 1676, pp. 49–59.
- [5] E. Burwell, J. Dugot, *Le traité de luth de Miss Mary Burwell, Musique ancienne* (1977) 73–81.
- [6] E. Burwell, D. Thurston, *Miss Mary Burwell's Instruction Book for the Lute*, Galpin Soc. J. 11 (1958) 3–62.
- [7] A. Stradivari, Letter, Cremona, Italy, August 12th, 1708.
- [8] W.H. Hill, A.F. Hill, A.E. Hill, *Stradivari's varnish*, in: Antonio Stradivari, *His Life and Work (1644–1737)*, London, 1902, pp. 172–173.
- [9] C. Rampini, A new gloss on Strad's varnish, *The Strad* 106 (1995) 279–281.
- [10] V. Malecki, *Les recettes anciennes: sources bibliographiques originales*, in: S. Vaiedelich (Ed.), *Proceedings of Journée d'étude: les vernis de violon*, Paris, June 17, Cité de la Musique, Paris, 2006, pp. 4–11.
- [11] S. Pollens, *Historic lute and violin varnishes: 1500–1800*, *J. Violin Soc. Am.* 8 (1987) 31–40.
- [12] E. Fontana, F. Hellwig, K. Martius, *Historische Lacke und Beizen auf Musikinstrumenten in deutschsprachigen Quellen bis 1900*, Verlag des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg (1999).
- [13] C. Reade, *Cremona fiddles from the "Pall Mall Gazette" 1872*, Kellow, S.A (1981).
- [14] E. Mailand, *Découverte des anciens vernis italiens employés pour les instruments à cordes et à archets*, C. Lahure & Cie (1859).
- [15] A. Tolbecque, *L'art du luthier*, Tolbecque, Auguste, Niort, France, 1903.
- [16] G. Fry, *Italian Violin Varnish, Cape Coral: Virtuoso Publ.*, 1981 reprint of the 1904 ed.
- [17] W.M. Fulton, *Propolis Violin Varnish*, 1968.
- [18] S.F. Sacconi, *I Segreti di Stradivari*, Libreria del convegno, Cremona, 1972.
- [19] J. Michelman, *Violin varnish*, Michelman, Joseph, Cincinnati, USA, 1946.
- [20] W.G.T. Roelofs, R.F.S. Karreman, J.H. Hofenk de Graaf, *Research on the analysis of varnish mixtures as used on old bowed instruments: possibilities and limits*, in: *Proceedings of ICOM Committee for Conservation 8th Triennial Meeting*, Sydney, Australia, ICOM, 1987, pp. 817–827.
- [21] J. Hammerl, R. Hammerl, *Violin Varnishes*, Hammerl, Baiersdorf, 1988.
- [22] J. Michelman, *Confirmatory analysis of the "lost" Italian varnish*, *Science* 107 (1948) 679.
- [23] J. Michelman, *Analysis of a varnish used by Stradivarius*, *J. Franklin Inst.* 247 (1949) 569–571.
- [24] J. Michelman, *Additional confirmatory evidence of the rediscovery of the old Italian varnish*, *Science* 112 (1950) 337–338.
- [25] J. Michelman, *Composition of old Italian varnishes*, *Org. Finish.* 11 (1950) 22–23.
- [26] J. Michelman, *Confirmatory evidence of the rediscovery of the "lost" Italian varnish*, *Am. Paint J.* (1948) 62–74 Feb. 16.
- [27] J. Michelman, *Queer element in the old Italian varnish*, *The Strad* 78 (1967) 297–301.
- [28] L.M. Condax, *Violin varnishes created by two prominent authors, George Fry and Joseph Michelman; their comparison to the Old Masters*, *Catgut Acoust. Soc. Newslett.* (1966) 7–11.
- [29] L.M. Condax, *Examination of the ground layer of the Italian violin varnish*, *Catgut Acoust. Soc. Newslett.* (1968) 12–13.
- [30] L.M. Condax, *Final Summary Report of Violin Varnish Research Project*, Report No. 3070, Mellon Institute, Pittsburgh, USA, 1970.
- [31] L.M. Condax, *Final summary report of violin varnish research project*, *Catgut Acoust. Soc. Newslett.* (1982) 31–36.
- [32] R. White, *An examination of varnish from three eighteenth century musical instruments*, in: *Proceedings of ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb, 16/1/1978, ICOM, 1978, pp. 1–5.
- [33] R. White, *Eighteenth century instruments examined*, *The Strad* 95 (1984) 258–259.
- [34] J. Dilworth, *The real thing*, *The Strad* 95 (1984) 437–438.
- [35] G. Baese, *Super sleuth of varnish*, *The Strad* 107 (1996) 714–719.
- [36] F. Caruso, S. Orecchio, M.G. Cicero, C. Di Stefano, *Gas chromatography-mass spectrometry characterization of the varnish and glue of an ancient 18th century double bass*, *J. Chromatogr. A* 1147 (2007) 206–212.
- [37] P.A. Tove, D. Sigurd, S. Petersson, *Ion backscattering and X-ray investigations of violin varnish and wood*, *Nuclear Instr. Methods* 168 (1980) 441–446.
- [38] P.A. Tove, W.K. Chu, *Investigations of the elemental composition of violin finish and wood composition by ion backscattering*, *Catgut Acoust. Soc. Newslett.* (1974) 5–8.
- [39] G. Baese, *Classic Italian violin varnish*, *J. Violin Soc. Am.* 8 (1986) 49–75.
- [40] C.Y. Barlow, P.P. Edwards, G.R. Millward, R.A. Raphael, D.J. Rubio, *Wood treatment used in Cremonese instruments*, *Nature* 332 (1988) 313.
- [41] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, *Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope. Part I*, *The Strad* 100 (1989) 195–197.
- [42] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, *Firm ground? A detailed analysis of ground layers under the microscope. Part II*, *The Strad* 100 (1989) 275–278.
- [43] J. Nagyvary, J.M. Ehrman, *The composite nature of the antique Italian varnish*, *Naturwissenschaften* 75 (1988) 513–515.
- [44] J. Nagyvary, *The chemistry of a Stradivarius*, *Chem. Eng. News* 66 (1988) 24–31.
- [45] J. Nagyvary, *Investigating the secrets of the Stradivarius*, *Educ. Chem.* 42 (2005) 96–98.
- [46] J. Nagyvary, *Modern science and the classical violin – a view from academia*, *Chem. Intelligencer* 2 (1996) 24–31.
- [47] J. Nagyvary, *Entzifferung des Stradivari-Tones und allgemeine Geigenforschung in Texas, das Musikinstrument 42* (1993) 108–111.
- [48] E.H. Korte, H. Staat, *Infrared reflection studies of historical varnishes*, *Fresen. J. Anal. Chem.* 347 (1993) 454–457.
- [49] H. Staat, L. Seifert, *Charakterisierung historischer Musikinstrumentenlacke am Beispiel der Nürnberger Geigenbauerfamilien Maussiel und Widhalm*, in: K. Martius (Ed.), *Leopold Widhalm und der Nürnberger Lauten- und Geigenbau im 18. Jahrhundert*, Erwin Bochinsky, Frankfurt am Main, 1996, pp. 107–112.
- [50] F. Meyer, *Surface Coatings of Stringed Musical Instruments as Represented in Historical Sources and in Chemical Analysis*, in: *Proceedings of Dartington Violin Conference*, East Devon College (1995) 29–42.
- [51] F. Meyer, *Letter to Mr Dugot, Musée de la musique* (March 1996).
- [52] A. von Bohlen, F. Meyer, *Arsen und Blei im Geigenlack*, *Restauro* 7 (1996) 472–477.
- [53] A. von Bohlen, F. Meyer, *Microanalysis of old violin varnishes by total-reflection X-ray fluorescence*, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1053–1056.
- [54] A. von Bohlen, *Multielement microanalysis and pattern characterisation of historical violin varnishes*, *J. Trace Microprobe Tech.* 17 (1999) 177–187.

- [55] A. von Bohlen, Quantitative analysis of minor and trace elements in historical varnishes using total reflection X-ray fluorescence, *Anal. Lett.* 37 (2004) 487–494.
- [56] A. von Bohlen, Total reflection X-ray fluorescence spectrometry – a versatile tool for ultra-micro analysis of objects of cultural heritage, *Preserv. Sci.* 1 (2004) 23–34.
- [57] A. von Bohlen, Historical violin varnishes: spectroscopic studies and characterization, in: S. Vaiedelich (Ed.), *Proceedings of Journée d'étude: les vernis de violon*, Paris, June 17, Cité de la musique, Paris, 2006, pp. 60–68.
- [58] H. Staat, L. Seifert, A. Von Bohlen, Detection of casting material on historical violins by infrared spectroscopy and total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Lett.* 33 (2000) 953–962.
- [59] A. von Bohlen, S. Röhrs, J. Salomon, Spatially resolved element analysis of historical violin varnishes by use of μ PIXE, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 781–790.
- [60] V. de Bruyn-Ouboter, Veränderungen und Schäden, transparenter Überzüge auf Musikinstrumenten, in: F. Hellwig (Ed.), *Studien zur Erhaltung von Musikinstrumenten*, Köln, 2004, pp. 150–235.
- [61] J. Topham, D. McCormick, A Dendrochronological Investigation of British stringed instruments of the violin family, *J. Archaeol. Sci.* 25 (1998) 1149–1157.
- [62] J. Topham, D. McCormick, FOCUS: a dendrochronological investigation of stringed instruments of the Cremonese School (1666–1757) including “The Messiah” violin attributed to Antonio Stradivari, *J. Archaeol. Sci.* 27 (2000) 183–192.
- [63] R. Wilson, J. Topham, Violons and climate, *Theor. Appl. Climatol.* 77 (2004) 9–24.
- [64] P. Klein, Dendrochronological analysis of European string instruments, *CIMCIM Newslett.* 14 (1989) 37–41.
- [65] P. Klein, Jahrringanalytische Untersuchungen an Saiteninstrumenten, in: K. Martius (Ed.), *Leopold Widhalm und der Nürnberger Lauten- und Geigenbau im 18. Jahrhundert*, Erwin Bochinsky, Frankfurt am Main, 1996, pp. 104–106.
- [66] L. Burckle, H.D. Grissino-Mayer, Stradivari, violins, tree rings, and the Maunder Minimum: a hypothesis, *Dendrochronologia* 21 (2003) 41–45.
- [67] S. Vaiedelich, Vers une organologie scientifique et prospective: l'exemple des deux vihuelas parisiennes, in: J. Dugot (Ed.), *Aux origines de la guitare: la vihuela de mano*, Cité de la musique, Paris, 2004, pp. 74–82.
- [68] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, Bordered pits in spruce from old Italian violins, *J. Microsc.* 160 (1990) 203–211.
- [69] G. Baese, The optical properties of wood, *J. Violin Soc. Am.* 27 (2001) 57–71.
- [70] J. Nagyvary, J.A. DiVerdi, N.L. Owen, H.D. Tolley, Wood used by Stradivari and Guarneri, *Nature* 444 (2006) 565.
- [71] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [72] D. Scalalone, M. Lazzari, O. Chiantore, Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 68–69 (2003) 115–136.
- [73] D. Scalalone, M. Lazzari, O. Chiantore, Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 64 (2002) 345–361.
- [74] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth & Co, Oxford (1994).
- [75] K.J. Van der Berg, J.J. Boon, I. Pastorova, L.F.M. Spetter, Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings, *J. Mass Spectrom.* 35 (2000) 512–533.
- [76] L. Osete-Cortina, M.T. Domenech-Carbo, R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Atelantado, F. Bosch-Reig, Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography-mass spectrometry with combined derivatisation, *J. Chromatogr. A* 1024 (2004) 187–194.
- [77] D. Scalalone, M. Lazzari, O. Chiantore, Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58–59 (2001) 503–512.
- [78] C.Y. Barlow, J. Woodhouse, Of old wood and varnish: peering into the can of worms, *J. Catgut Acoust. Soc.* 1 (1989) 2–9.
- [79] J. Dugot (Ed.), *Les luths (Occident) – Catalogue des collections du Musée de la musique (vol. 1)*, les cahiers du musée de la musique, Cité de la musique, Paris, 2006.
- [80] J.-P. Echard, La vie des vernis, analyses chimiques et caractérisation, in: S. Vaiedelich (Ed.), *Proceedings of Journée d'étude: les vernis de violon*, Paris, June 17, Cité de la Musique, Paris, 2006, pp. 69–81.
- [81] J.-P. Echard, The life of varnishes: chemical analyses and characterizations, in: S. Vaiedelich (Ed.), *Proceedings of Journée d'étude: les vernis de violon*, Paris, June 17, Cité de la musique, Paris, 2006, pp. 82–93.
- [82] L. Deming Glinsman, *The Application of X-ray Fluorescence Spectrometry to the Study of Museum Objects*, Ph.D. thesis, Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, Amsterdam, 2004.
- [83] G. Cartoni, M.V. Russo, F. Spinelli, F. Talarico, Characterisation of fresh and aged terpenic resins by micro-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI–XVII centuries paintings, *Ann. Chim. (Rome)* 93 (2003) 849–861.
- [84] G. Chiavari, S. Prati, Analytical pyrolysis as diagnostic tool in the investigation of works of art, *Chromatographia* 58 (2003) 543–554.
- [85] M.P. Colombini, F. Modugno, S. Giannarelli, R. Fuoco, M. Matteini, GC-MS characterization of paint varnishes, *Microchem. J.* 67 (2000) 385–396.
- [86] L. Osete-Cortina, M.T. Domenech-Carbo, Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with on line trimethylsilylation, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 265–278.
- [87] J.-P. Echard, Le vernis des instruments de musique: Principe et spécificités, in: *Proceedings of Art et Chimie: Les polymères*, Paris, 2003, CNRS Editions, 2002, pp. 75–80.
- [88] J.-P. Echard, In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 1663–1667.
- [89] J.-P. Echard, S. Vaiedelich, Quelques résultats d'analyses chimiques sur des vernis d'instruments d'Antonio Stradivari, in: *Proceedings of De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, March 6–7 2007, Cité de la musique, Paris, pp. 104–113.
- [90] J. Muller, J.-P. Echard, S. Le Conte, S. Vaiedelich, Influence de la sueur sur le vernis et le bois d'anciens violons: premiers résultats, in: *Proceedings of De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Paris, March 6–7, 2007, Cité de la musique, Paris, pp. 102–103.
- [91] S. Le Conte, J.-P. Echard, S. Vaiedelich, La conservation de l'instrument de musique en état de jeu: mise en évidence des modifications de la composition chimique et des propriétés viscoélastiques du bois de structure, in: *Proceedings of Matériaux 2006*, Dijon, 2006, November 13–17.
- [92] J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J.V. Gimeno-Atelantado, S. Vaiedelich, Gas chromatography-mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin, *Anal. Chim. Acta* 584 (2007) 172–180.
- [93] A. Rizzo, Le “laque” vénitien: une approche scientifique, in: S. Carboni (Ed.), *Venise et l'Orient 828–1797*, Institut du Monde Arabe, Gallimard, Paris, 2006, pp. 244–251.
- [94] J.-P. Echard, M. Cotte, E. Dooryhee, L. Bertrand, Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 77–81.
- [95] F. Viénot, A. Bak, J.-P. Echard, The peculiar BRDFs of flamed maple, in: *Proceedings of Proceedings of the CIE Expert Symposium on Visual Appearance*, Paris, October 2006, CIE Publication, 2007, pp. 230–234.
- [96] J.-P. Echard, F. Viénot, A. Bak, J.-J. Ezrati, Apparence finale d'un érable ondé verni: rugosité des interfaces, in: *Proceedings of De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Paris, March 6–7, 2007, Cité de la musique, Paris, 2008, pp. 129–132.

Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography: application to an 18th century Italian violin

Gaël Latour,^{1,*} Jean-Philippe Echard,^{2,3} Balthazar Soulier,⁴
Isabelle Emond,¹ Stéphane Vaiedelich,² and Mady Elias¹

¹Institut des Nanosciences de Paris (INSP), UMR CNRS 7588, Université Pierre et Marie Curie, 140 Rue de Lourmel, 75015 Paris, France

²Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 221 Avenue Jean Jaurès, 75019 Paris, France

³Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), MNHN, CNRS, MCC, 36 Rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005, Paris, France

⁴Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Institut für Technologie der Malerei, Am Weißenhof 1, 70191 Stuttgart, Germany

*Corresponding author: gael.latour@polytechnique.edu

Received 24 July 2009; revised 2 October 2009; accepted 28 October 2009;
posted 28 October 2009 (Doc. ID 114769); published 16 November 2009

Optical coherence tomography (OCT) is especially attractive for the study of cultural heritage artifacts because it is noninvasive and nondestructive. We have developed an original full-field time-domain OCT system dedicated to the investigation of varnished and painted artifacts: an interferometric Mirau objective allows one to perform the scan without moving the works of art. The axial and transverse high resolution (respectively, 1.5 and 1 μm) are well adapted to the detection of the investigated structures (pigment grains, wood fibers, etc.). The illumination spectrum is in the visible range (centered at 630 nm, 150 nm wide) to potentially allow us to perform spectroscopic OCT on pigment particles. The examination of wood samples coated with a traditional finish, demonstrates the ability of the system to detect particles, characterize layers thickness, and image the three-dimensional wood structures below the varnishes. OCT has finally been applied to study *in situ* the coated wood surface of an 18th century Italian violin and provides important information for its conservation treatment. © 2009 Optical Society of America

OCIS codes: 110.4500, 180.0180, 180.1655.

1. Introduction

Optical coherence tomography (OCT) has been established since 1991 [1] as a very successful optical technique for noninvasive three-dimensional (3D) imaging of materials such as biomedical tissues,

polymers, ceramics, and paper [2]. Moreover, a great interest in the use of this noninvasive technique for the investigation of cultural heritage artifacts has recently grown. During the past few years, many applications of OCT have been reported in the field of art technology and art conservation [3–10].

Axial resolutions achieved by Fourier-domain (FD) and time-domain (TD) OCT are now both about 1 μm [11,12], but the typical transverse resolutions of FD

OCT systems are still not sufficient to characterize micrometer-scale structures in all three directions. Nevertheless TD-OCT has a lower sensitivity compared to that obtained with FD-OCT [13]. Because it does not require a scan along the sample depth, FD-OCT systems are faster (often real-time) than TD-OCT. However, in the case of cultural heritage objects, and contrary to *in vivo* imaging, real-time measurements are not required. OCT is usually used in the near infrared range because both biological tissues [14] and binding media present in easel paintings are transparent in this range. As the optical properties of pigments allow their discrimination in the visible range [15], it could be interesting to couple 3D imaging with spectroscopy for further identification of pigments from the same OCT data [8]. Furthermore, this spectral range could allow the determination of some structures involved in the visual appearance of wood [16,17].

Musical instruments produced in the past, an important part of our cultural heritage, are fragile and rare objects. Centuries-old stringed instruments, such as violins or lutes, need to be studied to optimize their conservation conditions and to better understand the materials and the techniques used by their makers. In particular, little is known about the wood finishing techniques and the application methods of varnishes, which strongly contribute to the aspect of these artifacts [18]. A varnish could be simply described as several layers of film-making organic material (typically natural resins, oils, gums, or proteins) applied on wood. Each of these layers may contain dyes, pigments, or fillers. The layers structure can be described by its thickness, its roughness and the interpenetration of the interfaces between each layer. In the past few years, the Musée de la Musique in Paris has applied various analytical techniques to study the composition of varnishes of ancient musical instruments [19–22]. Until now, only techniques requiring microsampling of varnishes have been used to elucidate the layers structure such as optical microscopy of cross sections previously embedded [23,24], Scanning electron microscopy of broken fragments of varnished wood samples [22,24,25], or micro-Fourier transform infrared spectroscopy mappings of microtomed cross sections [22].

When available, noncontact, nondestructive and *in situ* techniques are very much favored to study these precious witnesses of the past, by limiting the number of microsamples. OCT potentially allows a better representativity than techniques that require a sample, by increasing the number of instruments studied and the number of measurements on each instrument. In order to perform OCT on works of art, the OCT system has to fulfill the following requirements: (a) 3D OCT measurements have to be performed without moving the painting or musical instrument, (b) axial and transverse resolutions have to be adapted to the detection of micrometer-scale artifacts (pigment grains, wood fibers, etc.), (c) the illumination spectrum should sufficiently penetrate the

coatings to allow spectroscopic OCT on colored artifacts (such as pigments) for further discrimination.

Here, we apply OCT to provide information on the stratigraphy of the different layers and on the optical properties of the wood. Preliminary measurements are realized on well-characterized model samples in order to validate the interpretation about the identified structures. Then, OCT is applied to an 18th century Italian violin before its restoration. In fact, the precise location and the thickness of each layer could substantially influence the conservation treatment. It may also be a useful technique to compare the state of the instrument before and after the restoration.

2. Experimental

A. Optical Coherence Tomography Setup

OCT is an optical technique based on the principle of interferometry using a broadband light source. The setup classically developed is a TD-OCT based on the shift of the sample to probe the sample at different depths. The use of a CCD camera allows to record a 2D image for each position of the mirror, extending the setup to full-field OCT [13,26]. Full-field OCT systems are usually based on a Linnick interferometer where two identical microscope objectives are included inside each arm to improve the lateral resolution of the tomographic images. Using such systems, it is necessary to translate the sample along the optical axis to record information as a function of the depth. For technical and conservation reasons, the translation of larger (and valuable) objects, such as easel paintings or musical instruments, has to be avoided. The classical Linnick interferometer is therefore replaced by an interferometric objective including a beam splitter and a micromirror, also called Mirau objective. In this configuration, the objective is translated to focus light at different depths inside the studied object. This solution improves the mechanical stability of the device and avoids settings dependant on the lengths of the arms of the interferometer and on the parallelism between the reference mirror and the sample. A homogeneous and collimated beam is generated by a 100 W halogen lamp coupled with a Köhler illumination (see Fig. 1). The interferometric Mirau objective (20×, numerical aperture 0.4, Nikon) is moved step by step along the optical axis of the setup using a piezoelectric transducer (100 μm range, P-725, Physik Instrument PI). For each step, interference patterns, focused by a lens, are recorded by a monochrome CCD camera sensitive in the visible range (1024 × 768 pixel matrix, XCD-X710, Sony). A computer interface drives the controller of the piezoelectric transducer (PZT) moving the objective and the CCD camera for the image acquisition.

For each position of the Mirau objective, several 2D images are recorded and averaged into a single 2D image to increase the signal to noise ratio, especially in diffusing and absorbing media such as varnish and wood. After an acquisition, raw data consist in a

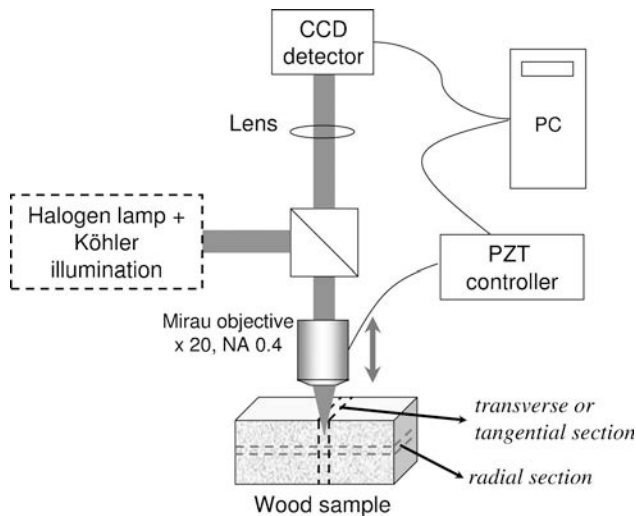


Fig. 1. Schematic representation of the time-domain full-field OCT setup with the representation of the different wood sections of the studied samples.

stack of images where interference patterns, due to a refractive index difference between two layers of different natures or between the surrounding medium and fillers, appear as a function of the depth. The typical acquisition time for a stack of 1000 images (corresponding to a thickness of about $75\ \mu\text{m}$) is about 45 min. The data processing to obtain 3D images consists of the envelopes detection of these interferograms by an algorithm adapted to interferometry with broadband light source [27]. This five-frame nonlinear phase-shifting algorithm is based on the intensity of five adjacent images separated by a phase of $\sim\pi/2$. In our case, the translation step of the objective, for acquisition in air, is fixed at $75\ \text{nm}$. The field of view of the recorded images is a $300 \times 230\ \mu\text{m}$ rectangle. The spectral transfer function of our device is centered around $630\ \text{nm}$ and $150\ \text{nm}$ wide at half-maximum. This wide spectrum gives a low temporal coherence to the source. Thus, the experimental axial resolution in air (given by the full width at half-maximum of the interferograms) is $1.5\ \mu\text{m}$. The transverse resolution is limited by diffraction and is about $1\ \mu\text{m}$. Finally, the shift of the PZT transducer gives the spatial position along the axial direction of each recorded image, which corresponds to an optical depth in the sample. It is necessary to take into account the refractive index of the medium to determine the exact physical depth of the recorded data. Because the refractive index of the crossed media by light is often unknown, the tomographic images are presented here with optical depth scales. The intensity of the reflected light is normalized for each tomographic image and rendered in grayscale, white corresponding to the maximum of backscattered light and black to the absence of interferometric signal.

B. Model Samples

The samples were prepared by a conservator according to traditional recipes, so that they are

comparable to old varnished wooden musical instruments or other finished wood. We focused on maple (*Acer* spp.) because it is commonly used for furniture and instrument making. In particular, the back, the ribs (sides), and the headstock of violins are mostly carved out of this wood. Maple samples ($1\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$) have been cut along the radial plane (see Fig. 2) and smoothed with a scraper. One sample has been kept uncoated.

Before applying resinous varnish layers, a “ground layer” may often be applied to prevent the upper varnish layers from penetrating into the wood. Several samples have been coated with a ground layer composed of hide glue, filled with potassium alum and calcium sulfate. Various thicknesses of this ground layer have been applied. Finally, a sandarac varnish (solution of sandarac resin in ethanol) has then been brushed on one of these samples.

C. Historical Violin

The violin under study was made by Pietro Antonio Landolfi in Milan, Italy, around 1780 (private collection). According to the conservator of this instrument, an additional red-colored coating has been applied later (probably during the 19th century) on the original varnish. The determination of the thickness of this nonoriginal layer and the location of the original varnish layers are helpful information

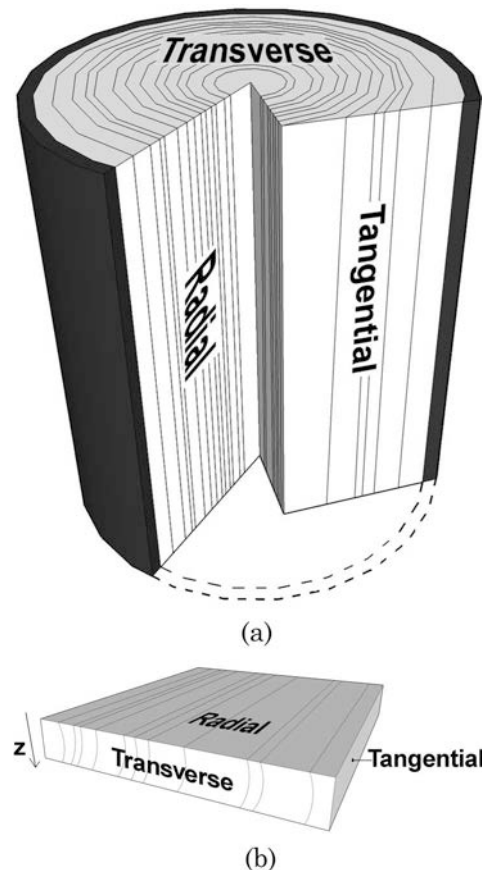


Fig. 2. (a) Definition of the wood sections and (b) sampling scheme with the direction of the OCT z axial direction.

for the further conservation processes such as cleaning. Several measurements have been realized at different representative locations of the instrument.

3. Results

A. Wood

The 3D structure of wood is very well known by xylologists. Basically this structure consists of fibers growing in the axis of the trunk and of groups of medullar rays in the perpendicular direction, from the core to the bark of the tree. The conventional names of wood sections are shown in Fig. 2 and will be used further on. The obtained tomographic images of the wood according to the different sections in Figs. 3(a)–3(c) are respectively compared to optical microscope views in Figs. 3(d)–3(f). The cylindrical wood fibers can easily be recognized in the long parallel intensely reflective interfaces visible in the OCT tangential view [Fig. 3(b)]. In the perpendicular view, the transverse one [Fig. 3(c)], the same fibers are viewed in cross sections. It appears that the light emitted by the OCT illumination may not be reflected on some parts of the cell walls of the fibers and vessels. This is why only sections of curves are visible in Fig. 3(c). The diameters of fibers in maple are typically $15\ \mu\text{m}$, which is comparable to the measured distance between reflective interfaces in the OCT views. OCT views of maple wood in the ra-

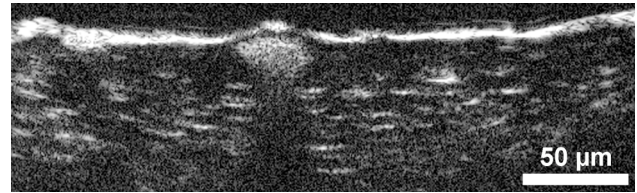


Fig. 4. Axial tomographic image of a sample of wood coated with ground layer.

dial plane [Fig. 3(a)] vary depending on the optical depth. In some images, two perpendicular networks of lines can be observed simultaneously. The continuous network corresponds to the fibers already described, and the discontinuous one corresponds to groups of medullar rays, as mentioned above.

We emphasize that visible light used in our OCT crosses several layers of wood cells and that 3D imaging of the maple wood structure is possible at an optical depth of $50\ \mu\text{m}$. It could be linked with an earlier hypothesis and model suggesting that the internal wood structure (and not only its surface) also contributes to its visual appearance [17].

B. Wood Coated with Ground and Varnish Layers

The OCT imaging of the wood coated with two coats of ground layer (see Fig. 4) reveals the highly reflective interface between the air and the ground layer, whereas no interface between the wood and the

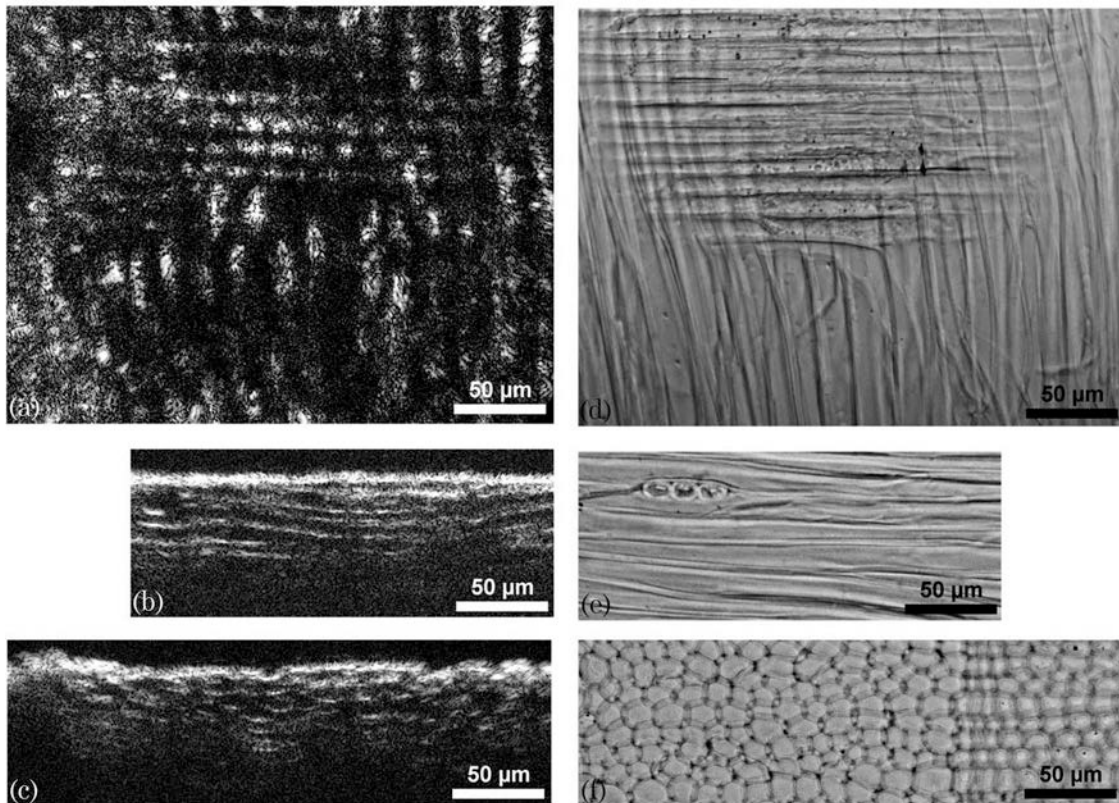


Fig. 3. Tomographic images (left) compared to optical microscopic images (right) of flamed maple wood according to the (a) and (d) radial plane, (b) and (e) tangential plane, and (c) and (f) transverse plane.

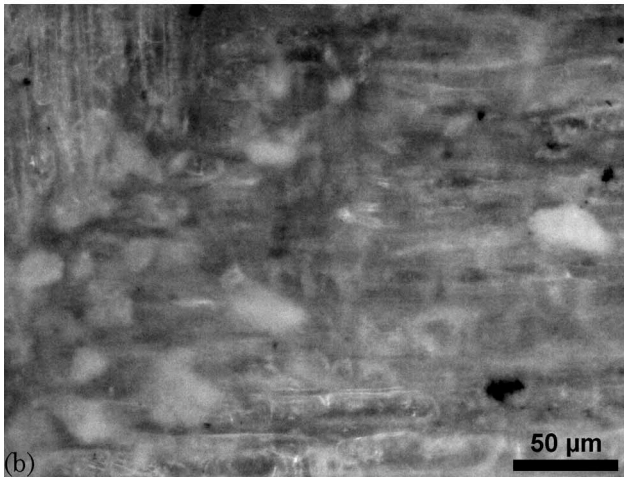
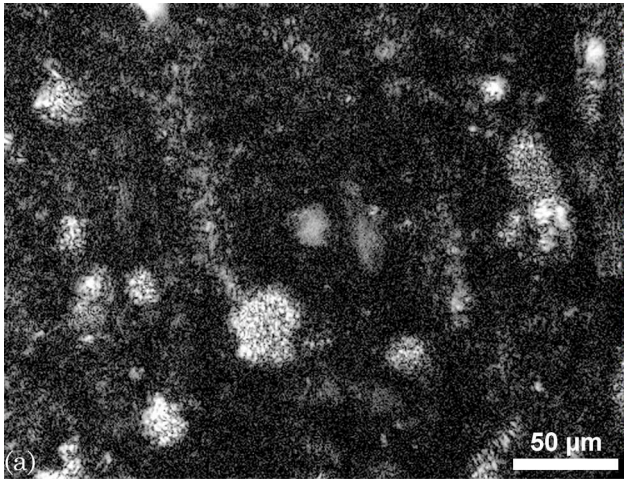


Fig. 5. (a) Tomographic image according to the radial section of wood coated with ground layer containing plaster and alum particles and (b) optical microscopic view of the same sample.

ground layer is detectable. Nevertheless, the structure of the wood is still visible under the particle-containing ground layer. This layer is quite transparent because only few disseminated white filler particles (alum and plaster) are present in its composition. The density and the size distribution of the particles can also be assessed in tomographic views in Fig. 5(a), with a better contrast than in optical microscopy views [see Fig. 5(b)]. Furthermore, the thickness of the layer can be determined. From Fig. 4, the average optical thickness of the layer is assessed to be $20\ \mu\text{m}$. Assuming that the refractive index of the layer is about 1.5 (gelatine, the main component of hide glue, has a refractive index of 1.516–1.534), the physical thickness of this layer can be calculated to be around $13\ \mu\text{m}$. OCT imaging has also been performed on a sample with only one coat of this ground layer and the optical thickness of the upper layer is measured equal to $10\ \mu\text{m}$.

More complex features are observed on OCT imaging of the wood samples coated with the ground layer and, on top, with the resinous varnish layer (see Fig. 6). In addition to the air/varnish interface

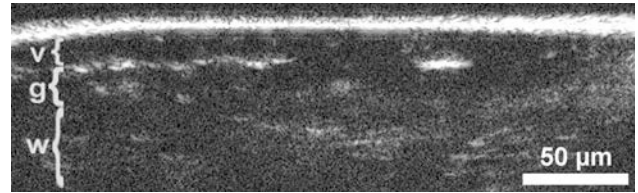


Fig. 6. Axial tomographic image of a wood (w) coated with ground layer (g) and varnish (v) sample.

and to the particles from the ground layer (previously described), a discontinuous interface is visible, approximately $16\ \mu\text{m}$ deep (optical thickness), slightly above the ground layer particles. This may correspond to the interface between the resinous varnish and the ground layer. It is more difficult to visualize because of the interpenetration of the layers and because the two binding media have close refractive indices (gelatine 1.516–1.534 and sandarac 1.545). The average physical thicknesses of each layer have been calculated to be $16\ \mu\text{m}$ (“ground layer”) and $20\ \mu\text{m}$ (resinous varnish layer). It is also remarkable that the wood cells are imaged even when they are covered by varnish layers.

C. Application to an 18th Century Italian Violin

OCT data are recorded on areas where the non-original coating is present (on some places of the soundboard) or have been worn out (both on the soundboards and on the back). In areas where the upper layer has been worn out, the original varnish layer is imaged, lying on top of a quite rough wood surface (see Fig. 7). Its optical thickness varies between 5 and $15\ \mu\text{m}$. Wood fibers appear clearly under the varnish, and no particles are visible in this varnish.

In areas where the upper coating is still present, this layer (average optical thickness: 3 to $10\ \mu\text{m}$ depending on the wear of the layer) appears clearly separated by two interfaces (see Fig. 8). It contains numerous scattering particles but, under this layer, no signal is recorded by OCT. Two hypotheses can be raised to understand this feature: light may not cross this upper layer because of the absorption and the scattering of the particles present in the upper layer; or, there is another varnish layer, at least $60\ \mu\text{m}$ thick (optical thickness) and free of any particle that lies under the particle-rich top layer. The shift of the PZT transducer limits the recording of data at greater depths and consequently does not allow us to settle between these hypotheses. The upper varnish

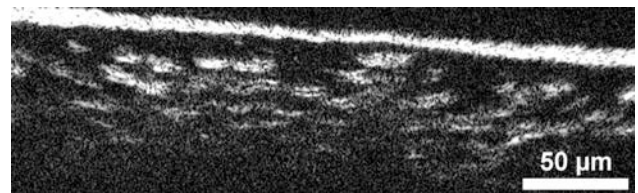


Fig. 7. Axial tomographic image of the back of the Landolfi violin.

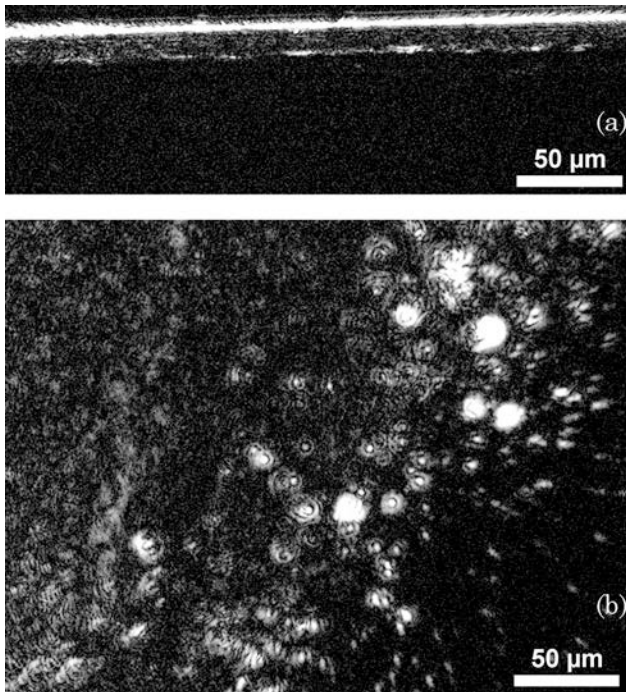


Fig. 8. Tomographic images according to (a) the axial direction of the OCT and (b) a plane parallel to the surface of the soundboard on the Landolfi violin.

thickness of the violin can thus be mapped in different areas using OCT and could be precious information for further restoration of the instrument.

4. Conclusion

For the first time to our knowledge, optical coherence tomography was used to investigate the three-dimensional structures of wood and of varnished wood and was also applied to an 18th century Italian violin. First, our study shows, that OCT is an efficient tool to nondestructively examine and image the surface state and 3D structural elements (fibers, rays, cell wall distribution) of wood. This can lead to promising applications for the study of wood and wood finishes, as the understanding of the penetration of the varnish inside the wood or the wear processes of these materials.

Second, this study shows the possibility to image multilayered varnish coatings on woods using OCT. In particular, the layers can be imaged in terms of morphological properties (roughness, interfaces, and thickness) and compositional properties (shape, size, distribution of pigments and fillers). Thus, OCT could be potentially applied to the quality control for transparent or semitransparent coatings and wood finishes in the coating industry. Finally, OCT could be routinely used in the field of conservation science, for instance to monitor the progress of cleaning processes on painted or varnished surfaces by the conservator. It could also be possible to characterize restoration processes on the 3D structure of the objects to determine the most adapted one.

Future work will include the study of refractive indices of aged varnishes and wood materials. The influence of the wavelength range of the illumination spectrum on the penetration depth, resolution, and reflections conditions will also be studied.

The authors thank Camille Simon and William Sacks for the careful reading of the manuscript.

References

1. D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J. S. Schuman, W. G. Stinson, W. Chang, M. R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C. A. Puliafito, and J. G. Fujimoto, "Optical coherence tomography," *Science* **254**, 1178–1181 (1991).
2. D. Stifter, "Beyond biomedicine: a review of alternative applications and developments for optical coherence tomography," *Appl. Phys. B* **88**, 337–357 (2007).
3. M. L. Yang, C. W. Lu, I. J. Hsu, and C. C. Yang, "The use of optical coherence tomography for monitoring the subsurface morphologies of archaic jades," *Archaeometry* **46**, 171–182 (2004).
4. P. Targowski, B. Rouba, M. Wojtkowski, and A. Kowalczyk, "Application of optical coherence tomography to nondestructive examination of museum objects," *Stud. Cons.* **49**, 107–114 (2004).
5. T. Arecchi, M. Bellini, C. Corsi, R. Fontana, M. Materazzi, L. Pezzati, and A. Tortora, "Optical coherence tomography for painting diagnostics," *Proc. SPIE* **5857**, 278–282 (2005).
6. P. Targowski, M. Gora, and M. Wojtkowski, "Optical coherence tomography for art works diagnostics," *Laser Chem.* **2006**, 35373 (2006).
7. D. C. Adler, J. Stenger, I. Gorczynska, H. Lie, T. Hensick, R. Spronk, S. Wolohojian, N. Khandekar, J. Y. Jiang, and S. Barry, "Comparison of three-dimensional optical coherence tomography and high resolution photography for art conservation studies," *Opt. Express* **15**, 15972–15986 (2007).
8. G. Latour, J. Moreau, M. Elias, and J. M. Frigerio, "Optical coherence tomography: nondestructive imaging and spectral information of pigments," *Proc. SPIE* **6618**, 661806 (2007).
9. H. Liang, M. Cid, R. Cucu, G. Dobre, A. Podoleanu, J. Pedro, and D. Saunders, "En-face optical coherence tomography—a novel application of noninvasive imaging to art conservation," *Opt. Express* **13**, 6133–6144 (2005).
10. P. Targowski, B. Rouba, M. Góra, L. Tymińska-Widmer, J. Marczak, and A. Kowalczyk, "Optical coherence tomography in art diagnostics and restoration," *Appl. Phys. A* **92**, 1–9 (2008).
11. B. Povazay, K. Bizheva, A. Unterhuber, B. Hermann, H. Sattmann, A. F. Fercher, W. Drexler, A. Apolonski, W. J. Wadsworth, J. C. Knight, P. St. Russell, M. Vetterlein, and E. Scherzer, "Submicrometer axial resolution optical coherence tomography," *Opt. Lett.* **27**, 1800–1802 (2002).
12. A. Dubois, K. Grieve, G. Moneron, R. Lecaque, L. Vabre, and A.-C. Boccara, "Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography," *Appl. Opt.* **43**, 2874–2883 (2004).
13. R. Leitgeb, C. K. Hitzenberger, and A. F. Fercher, "Performance of Fourier domain vs. time domain optical coherence tomography," *Opt. Express* **11**, 889–894 (2003).
14. A. Vogel and V. Venugopalan, "Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues," *Chem. Rev.* **103**, 577–644 (2003).
15. G. Latour, M. Elias, and J. M. Frigerio, "Determination of the absorption and scattering coefficients of pigments: application to the identification of the components of pigment mixtures," *Appl. Spectrosc.* **63**, 604–610 (2009).
16. F. Viénot, A. Bak, and J.-P. Echard, "The peculiar BRDFs of flamed maple," in *Proceedings of CIE Expert Symposium on Visual Appearance* (CIE, 2007), pp. 230–234.

17. S. R. Marschner, S. H. Westin, A. Arbree, and J. T. Moon, "Measuring and modelling the appearance of finished wood," *ACM Trans. Graph.* **24**, 727–734 (2005).
18. J.-P. Echard and B. Lavédrine, "Review on the characterization of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy," *J. Cult. Herit.* **9**, 420–429 (2008).
19. J.-P. Echard, "In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins," *Spectrochim. Acta B* **59**, 1663–1667 (2004).
20. J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J. V. Gimeno-Adelantado, and S. Vaiedelich, "Gas chromatography-mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin," *Anal. Chim. Acta* **584**, 172–180 (2007).
21. J.-P. Echard, M. Cotte, E. Dooryhee, and L. Bertrand, "Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods," *Appl. Phys. A* **92**, 77–81 (2008).
22. J.-P. Echard and S. Vaiedelich, "Quelques résultats d'analyses chimiques sur des vernis d'instruments d'Antonio Stradivari," in *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs* (Cité de la Musique, 2008), 104–113.
23. J. Nagyvary, "Investigating the secrets of the Stradivarius," *Educ. Chem.* **42**(4), 96–98 (2005).
24. J.-P. Echard, "The life of varnishes: chemical analyses and characterizations," in *Journée d'étude: les vernis de violon* (Cité de la Musique, 2006), 82–93.
25. C. Y. Barlow, P. P. Edwards, G. R. Millward, R. A. Raphael, and D. J. Rubio, "Wood treatment used in Cremonese instruments," *Nature* **332**, 313 (1988).
26. E. Beaurepaire, A. C. Boccara, M. Lebec, L. Blanchot, and H. Saint-James, "Full-field optical coherence microscopy," *Opt. Lett.* **23**, 244–246 (1998).
27. K. G. Larkin, "Efficient nonlinear algorithm for envelope detection in white light interferometry," *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 832–843 (1996).



Excitation emission and time-resolved fluorescence spectroscopy of selected varnishes used in historical musical instruments

Austin Nevin^{a,*}, Jean-Philippe Echard^{b,c}, Mathieu Thoury^d, Daniela Comelli^a, Gianluca Valentini^a, Rinaldo Cubeddu^a

^a ULTRAS-CNR-INFN and IFN-CNR, Politecnico di Milano, Dipartimento di Fisica, Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133 Milan, Italy

^b Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 221 avenue Jean Jaurès, 75019 Paris, France

^c Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, CNRS UMR 7188, Muséum National d'Histoire Naturelle, 36, rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris, France

^d Scientific Research Department, National Gallery of Art, 6th & Constitution, Washington, DC, 20565, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2009

Received in revised form 12 June 2009

Accepted 29 June 2009

Available online 4 July 2009

Keywords:

Varnish

Terpenoid

Fluorescence spectroscopy

Fluorescence lifetime

Musical instrument

ABSTRACT

The analysis of various varnishes from different origins, which are commonly found on historical musical instruments was carried out for the first time with both fluorescence excitation emission spectroscopy and laser-induced time-resolved fluorescence spectroscopy. Samples studied include varnishes prepared using shellac, and selected diterpenoid and triterpenoid resins from plants, and mixtures of these materials. Fluorescence excitation emission spectra have been collected from films of naturally aged varnishes. In parallel, time-resolved fluorescence spectroscopy of varnishes provides means for discriminating between short- (less than 2.0 ns) and long-lived (greater than 7.5 ns) fluorescence emissions in each of these complex materials. Results suggest that complementary use of the two non destructive techniques allows a better understanding of the main fluorophores responsible for the emission in shellac, and further provides means for distinguishing the main classes of other varnishes based on differences in fluorescence lifetime behaviour. Spectrofluorimetric data and time resolved spectra presented here may form the basis for the interpretation of results from future in situ fluorescence examination and time resolved fluorescence imaging of varnished musical instruments.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fluorescence spectroscopy is particularly useful for the examination of works of art and historic musical instruments, as many binding media [1–5], modern pigments [6] and colorants [7] may be luminescent. With the advantage of not requiring any sample and being non-contact, fluorescence spectroscopy can also be coupled with multispectral and time-resolved fluorescence imaging techniques for the analysis of painted surfaces [8–10], thus increasing the utility of fluorescence spectroscopy for the characterisation of materials and works of [11]. In this work, time resolved and fluorescence excitation emission spectroscopy have been employed for the first time for the analysis of selected musical instrument varnishes.

The conservation and assessment of musical instrument varnishes may require the characterisation of their constituent materials. Varnishes represent a sensitive interface between painted or unpainted wooden surfaces and their environment, serving to protect an instrument, as well as to enhance and change the object's appearance. While paintings and musical instruments

are significantly different in terms of their use, history and technique, parallels between the materials used for the construction and varnishing of historical string instruments and polychromy are apparent [5]. Paintings are often coated with multiple and thin layers of natural resins (from a variety of animal and plant sources) dispersed in a solvent as a varnish or surface coating, as described in historical treatises on painting and gilding [12], and varnishes are often applied to paintings during conservation or restoration. Recent analysis of Leonardo's *Mona Lisa* has suggested the presence of multiple layers of oxidised and yellowed varnish, which significantly alter the appearance of the masterpiece, but which have been retained for their historical value [13]. On the other hand, an integral part of the construction of stringed instruments (including lutes and violins, among others) is the varnishing and finishing of the wooden surface, which contributes to the appearance (colour and gloss) and to the protection of an instrument, and, hypothetically, to the quality of sound produced [14].

The presence of different varnishes and other conservation materials on musical instruments is easily appreciable due to the variation in fluorescence emissions from the surface of instruments which may increase with age [1]. In fact, due to their composition and degradation, many varnishes are naturally fluorescent or develop fluorescence upon ageing (which may also be accom-

* Corresponding author. Tel.: +39 0223996010; fax: +39 0223996126.
E-mail address: austinnevin@gmail.com (A. Nevin).

panied by yellowing). The visual assessment of the fluorescence from musical instruments (as well as paintings) with UV excitation using a Wood lamp (emitting a broad band around 365 nm) is widespread, providing immediate indications to conservators and curators regarding the potential presence of retouching, repainting and surface heterogeneity. For example, it is common to inspect the abrasion or wear on the back of some stringed instruments, where varnish may be consumed due to cumulative use. Indeed, some violin experts claim that they can recognise specific “fluorescing colours” on varnishes of famous violins from Cremona, which include those by Amati and Stradivari.

Although UV-excitation is commonly used in museums for the examination of musical instruments, the spectrofluorimetric analysis of varnishes found on the surfaces of stringed instruments and paintings is relatively limited: laser induced fluorescence (LIF) of varnishes has highlighted significant differences in emissions of common varnishes [2,15] and recently spectrofluorimetry has been proposed for the differentiation between sandarac, mastic and dammar [4]. Because of the complex chemistry and large number of sensitive molecules present in most varnishes it has not been possible to attribute or fully interpret fluorescence spectra.

In most cases, the determination of the chemical composition of varnishes is carried out using sensitive and highly specific chromatographic/spectrometric analysis [16–20], providing indications regarding original composition, mixtures of materials and degradation mechanisms associated with ageing and light exposure; indeed, results from analysis form the basis for the differentiation of many organic materials, including varnishes, and also provide the framework for the rationalisation of results from other complementary spectroscopic techniques, including fluorescence spectroscopy in this work. Alternative and complementary non-destructive techniques, which can provide information about the surface of musical instruments, are particularly advantageous; sampling is not limited by access to fragments, and when it is possible to integrate punctual analysis with imaging, more representative indications regarding the composition surfaces may be obtained. The specificity of most non-invasive techniques can be limited to the elemental level (for example X-ray fluorescence spectrometry) [21] or to the detection of broad classes of molecular materials (using Fourier-transform infrared spectroscopy) [22].

In this work, fluorescence spectroscopy integrated with time-resolved fluorescence analysis is investigated on model samples of varnishes. For a more complete visualisation of the contribution from multiple-fluorophores present in the complex systems found in varnishes, where variations in fluorescence may be small and not related directly to the position of the maximum [4], maps of the fluorescence emissions as a function of excitation wavelength have been generated. Studies of different materials from food have demonstrated the potential of fluorescence excitation emission (EE) spectroscopy, in which a series of emission spectra that have been collected over a range of excitation energies, allowing the discrimination between complex multiple protein [23] and multiple oil-based systems [24]. In addition to EE spectra, the modelling of the nanosecond decay of fluorescence can be particularly helpful for the analysis of complex systems which contain multiple fluorophores, as has been demonstrated for binding media used in paintings [11]. Various portable instruments based on LIF devices have been developed and time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging have been used to examine complex inorganic and organic painted surfaces [9] and sculptures [25], with significant advantages for the detection of the presence of superimposed organic materials. However no time-resolved fluorescence spectra of varnishes found on paintings or musical instruments have been published.

Therefore, in this work, both fluorescence EE spectra and time-resolved fluorescence spectra of varnishes are presented for the first time. Films of selected varnishes were prepared according to his-

torical treatises [12,26] by a lacquer conservator at the Musée de la Musique to replicate typical thickness and surface morphology of varnishes found on musical instruments. The aim of this work is to measure fluorescence properties of these materials and to assess the potential of such measurements for material classification, thus providing a useful framework for the interpretation of fluorescence imaging of instruments.

2. Experimental

2.1. Description of samples

The materials analysed in this work were specifically chosen to reflect commonly found varnishes used for historical musical instruments. While most varnishes typically used in violin manufacture [26,27] are obtained from plants, shellac is excreted by the *Kerria lacca* insect and may be red-brown in colour prior to purification. Two different shellac samples have been considered in this work: cherry shellac which has not been extensively purified and which yields a slightly yellow varnish film, and platina shellac, which is bleached and colourless, having been washed and treated prior to use. Other varnishes studied can be broadly grouped into two categories based on their terpenic chemical composition. The triterpenoids considered are elemi and mastic. Diterpenoid varnishes included colophony, Venice turpentine, sandarac, and copal from two sources, Manila (Philippines) and Congo.

For this research samples have been prepared from the restoration materials stored at the laboratory of the Musée de la Musique and purchased more than 10 years ago from local suppliers (Pro-labo, HMB and Art & Conservation, Paris). Most of these materials have been previously analysed with GC/MS [14].

Varnish solutions have been prepared by dissolving each of the following resins in ethanol (1:2, w/w), and undissolved residual materials were decanted. Further, mixtures of equal parts of colophony:sandarac, colophony:elemi, elemi:sandarac and colophony:elemi:sandarac were also prepared. Varnishes were painted out in single layers on non-fluorescent quartz slides. The choice of a smooth non-fluorescent substrate for an assessment of fluorescence of varnishes is important for two main reasons. First, only fluorescence from the varnish (and not from the substrate) is assessed. Second, coloured surfaces may selectively reflect photons generated during fluorescence, which may compromise the detection of fluorescence emissions [28].

Varnishes were prepared in 2006 and were analysed with fluorescence devices in 2008. Therefore, while natural and artificial ageing are both recognised as significant factors in the oxidation of varnishes [18], which may influence fluorescence emissions [1,4], for this work only naturally aged reference samples have been considered in an effort to assess if fluorescence spectroscopy can allow the differentiation between naturally aged materials.

2.2. System set-up and data analysis

2.2.1. Fluorescence excitation emission spectroscopy

EE spectra of films of varnishes were acquired using a scanning spectrofluorimeter with excitation provided by a Xenon arc lamp (Fluorolog, Jobin-Yvon/Horiba); a front-face geometry was employed during collection (detection at 23° with respect to the excitation slits) and the detected signal was automatically corrected for excitation and detection efficiency. Spectra matrices were constructed by recording a series of synchronous fluorescence spectra with variable excitation between 300 and 500 nm (resolution of 1 nm), with synchronous fluorescence offsets between 10 and 250 nm in 5 nm steps, and with slits of 1 nm (excitation) and 5 nm (emission). The precision of the measurement is thus ± 1 nm for the

excitation monochromator and ± 5 nm for the emission wavelength (and hence ± 6 nm for Stokes Shift). Matrices were then transformed into EE spectra using Matlab (Mathworks) and have been plotted as contour plots with 20 different levels of intensity from the maximum (white) to 10% of the maximum intensity (black). The maximum peak is defined by the excitation and emission wavelengths at the maximum emission intensity. Peaks are reported in the text as ($\lambda_{\text{excitation}}/\text{nm}:\lambda_{\text{emission}}/\text{nm}$).

2.2.2. Time-resolved fluorescence spectroscopy

Time-resolved fluorescence spectra were recorded using an Optical Multichannel Analyser working in nanosecond gated mode, as described previously [9] and briefly summarised below.

UV pulsed excitation was provided by a nanosecond N_2 laser with 337 nm excitation; the emitted fluorescence was collected through a monochromator, with sensitivity between 400 and 650 nm and a spectral resolution of 1 nm, coupled to a time-gated multichannel analyser. The time-resolved detector is associated with a temporal gate of 10 ns and a jitter below 0.5 ns.

The kinetics of the emission was analysed by recording a set of fluorescence spectra with increasing delays with respect to the excitation pulse. Following data acquisition, spectral data are automatically corrected for the detection efficiency and are pre-processed with a moving average smoothing filter in order to reduce the level of noise. The fluorescence decay is then analysed at each wavelength by using a procedure based on a non-linear regression least-squares fit.

When using conventional fluorimetric techniques, the presence of a variety of fluorophores in complex fluorescent materials is indicated by the dependency of the fluorescence emission on the excitation wavelength. Moreover, the fluorescence spectra are composed of one or several broad band emissions generated by contributions from numerous fluorophores. In terms of fluorescence decay, a complex fluorescent material commonly shows a multi-exponential decay where the emission from each one of the main emitting species or group of fluorophores can be modelled as a single-exponential decay characterized by a specific lifetime and emission. Hence, the analysis of the decay kinetics of the emission spectrum of a complex material can provide a way for distinguishing amongst its main emitting fluorophores characterized by different lifetimes.

In this work, the analysis of the nanosecond emission decay following excitation at 337 nm was performed considering three different models: a mono-, a bi- and a tri-exponential decay. For all the selected materials, whereas the application of the bi-exponential decay model highly improves the result of the fitting procedure with respect to the mono-exponential model, the use of a tri-exponential decay model does not yield significant information. Therefore, in the following section, only results from the application of a bi-exponential model will be discussed.

Specifically, the application of a bi-exponential fitting procedure assumes that the optical fluorescence fluence $f(t, \lambda)$ which is emitted t seconds after the excitation pulse at the emission wavelength λ can be modelled as:

$$f(t, \lambda) = A_{\text{SHORT}}(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{SHORT}}(\lambda)}\right) + A_{\text{LONG}}(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{LONG}}(\lambda)}\right) \quad (1)$$

where $A_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $A_{\text{LONG}}(\lambda)$ indicate the wavelength-dependent amplitudes of the short-lived and long-lived fluorescent components identified in the emission, and $\tau_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $\tau_{\text{LONG}}(\lambda)$ are the associated wavelength-dependent lifetimes. Following a suitable non-linear regression least-squares fitting procedure, $A_{\text{SHORT}}(\lambda)$, $A_{\text{LONG}}(\lambda)$, $\tau_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $\tau_{\text{LONG}}(\lambda)$ are estimated, and the mean reduced χ^2 value is used for assessing the reliability of the fit. Generally, with this model, while the wavelength-dependent functions

$A_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $A_{\text{LONG}}(\lambda)$ are associated with spectral shapes characterized by distinct spectral features, $\tau_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $\tau_{\text{LONG}}(\lambda)$ are associated with relatively constant spectral behaviour. In principle, $A_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $A_{\text{LONG}}(\lambda)$ describe the emission spectrum of the two main emitting groups of fluorophores present in each one of the materials studied.

In the following section, the outcome of the bi-exponential fitting procedure is shown in terms of $A_{\text{SHORT}}(\lambda)$ and $A_{\text{LONG}}(\lambda)$, which, for an easier comparison, are always shown normalized to their maximum value. The mean lifetime τ_{SHORT} and τ_{LONG} associated with each one of the reconstructed components is further indicated, together with the ratio R between the total intensity of the short-lived and long-lived component, calculated according to the following formula:

$$R = \frac{\int A_{\text{SHORT}}(\lambda) d\lambda}{\int A_{\text{LONG}}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

Hence, in each varnish studied, in addition to picosecond lifetime components that cannot be resolved with the instrumentation employed here, two main emitting groups can be well separated.

3. Results

EE spectra of the materials studied can be classified based on the number of evident peaks in the contour plots, the position of the maximum emission and excitation wavelengths and the general shape of the excitation/emission contours present in the spectra. Spectra below can be divided into three basic groups: those from (1) shellac, (2) triterpenoid and (3) diterpenoid varnishes and are presented in this order in the following subsections. Finally the EE and time-resolved spectra of mixtures of selected varnishes are shown.

3.1. Shellac

Shellac is composed of a resinous fraction and of a solid colorant fraction, containing various laccic acids. The differences between the distinctly red cherry shellac and the colourless platina shellac are likely due to the extraction of red-coloured laccic acids during the washing and bleaching process associated with the production of platina shellac. EE spectra of purified (platina) shellac, and red-coloured (cherry) shellac are seen in Fig. 1. Although of similar origin, the different shellac varnishes exhibit significantly different EE spectra. Specifically, while the former is associated with one broad emission centred at (307:487), as well as significant fluorescence at longer excitation wavelengths, the latter has multiple fluorescence bands: a broad fluorescence pattern centred at (307:410) with the addition of intense peaks at (307:554) and (465:635) [2,29]. The last two peaks may be attributed to the fluorescent laccic acids. The fluorescence of shellac is clearly dependent on its degree of purification.

The analysis of the kinetics of the fluorescence emission decay confirms the differences ascribable to the two materials and further provides indications on the presence of secondary fluorescent compounds in each one of the two different shellacs studied. In detail, in Fig. 2 the fluorescence spectra of the short- and long-lived components of the emission from the two shellacs are shown: emission from the purified platina shellac is characterised by a short-lived component with a major peak at 420 nm and a further broad emission centred around 600 nm, possibly ascribable to residual laccic acids. In the long-lived component the red-emission almost disappears and instead a broad emission at 440 nm with a shoulder at 520 nm is evident. Cherry shellac is characterised by an intense short-lived component with two peaks at 420 and 600 nm, similarly to those observed in the platina shellac, but in this case the emission ascribed to laccic acids is predominant. The long-lived

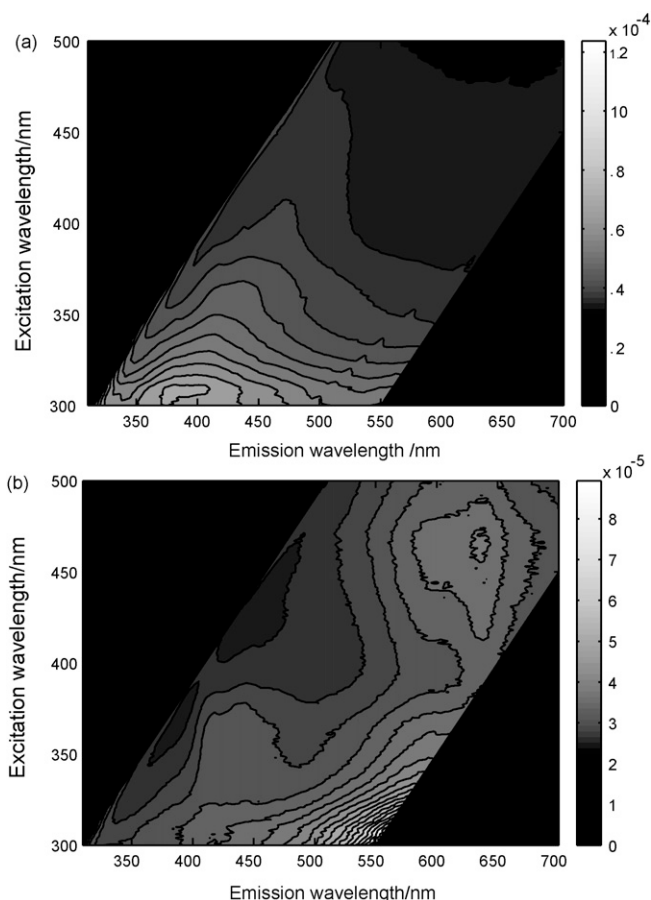


Fig. 1. EE spectra of naturally aged films of varnishes made from (a) shellac (platina), (b) shellac (cherry); intensity is given in counts and 20 contours represent 90% of the fluorescence of materials as a function of excitation.

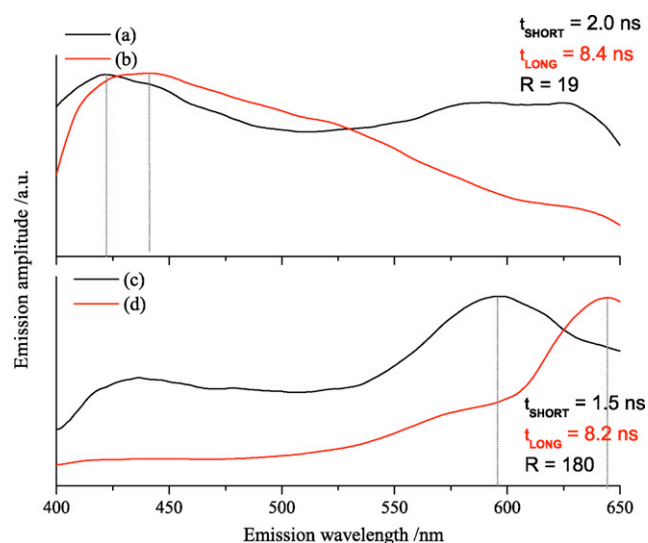


Fig. 2. Fluorescence spectra of the short- and long-lived components of the emission from naturally aged films of shellac following a bi-exponential fit of time-resolved spectral data: (a) short-lived and (b) long-lived component of platina shellac; (c) short-lived and (d) long-lived component of cherry shellac. For an easier comparison fluorescence amplitudes are shown normalized to the maximum value and values of τ_{SHORT} , τ_{LONG} and R are provided. Dashed vertical lines indicate the main peak wavelength of each fluorescent component.

component of the emission of cherry shellac shows further emission in the red with a peak at 630 nm, again possibly ascribable to laccaic acids.

3.2. Triterpenoid varnishes

The EE spectra of two triterpenoid varnishes elemi and mastic (Fig. 3) reflect small difference in their chemical composition, which may be related to the presence of specific terpenic acids [17]. In detail, EE spectra of elemi and mastic have symmetrical fluorescence emission bands and both varnishes are associated with maximum emission at excitation around 310 nm. However the emissions of the two varnishes differ significantly, with Stokes shifts of 85 and 135 nm, respectively, suggesting that the materials are characterised by a different group of fluorophores which may have similar absorption spectra. The EE spectra of mastic and elemi also indicate the presence of significant visible fluorescence at longer excitation wavelengths and the shape of the contours is relatively similar for both materials. While specific fluorophores have not been identified for either varnish, these results are comparable with fluorescence reported by others who suggest emissions in mastic at 440–460 nm [14,15]. Moreover, excitation at 365 nm of samples of mastic aged naturally for 50 years has been reported with emission spectra similar to those represented above [1]. It is further of interest that elemi and platina shellac have a common excitation-emission maximum (as can be observed in Table 1), but EE spectra of the two varnishes are completely different.

The analysis of the kinetics of the emission at 337 nm excitation is shown in Fig. 4. Fluorescence emissions from elemi appear

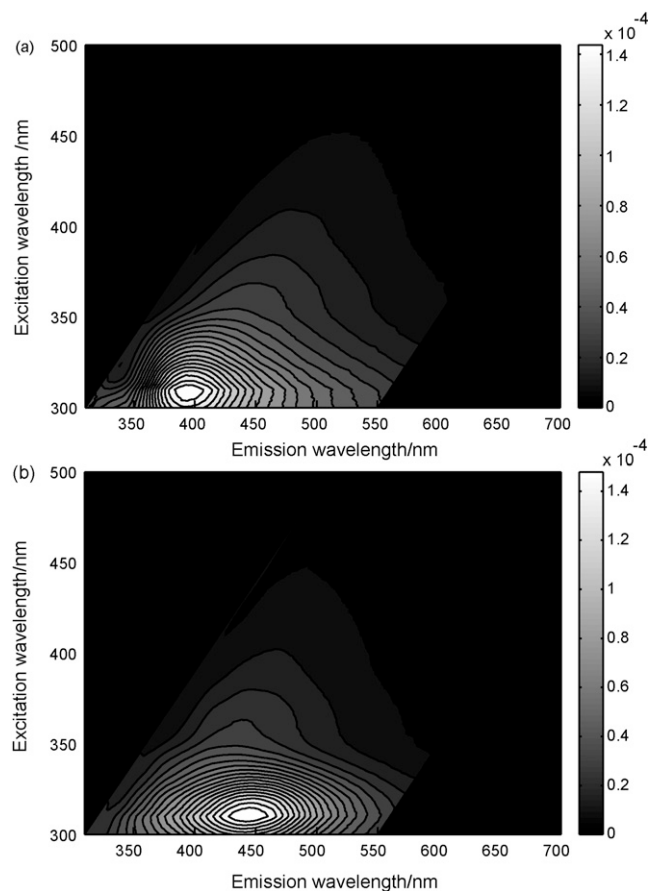


Fig. 3. EE spectra of naturally aged films of varnishes (a) elemi (b) mastic; intensity is given in counts and 20 contours represent 90% of the fluorescence of materials as a function of excitation.

Table 1

Fluorescence properties of samples examined with continuous wave excitation between 300 and 500 nm and with pulsed excitation at 337 nm.

Sample	$\lambda_{\text{ex max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm)	Stokes shift (nm)	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm) of $A_{\text{SHORT}} (\lambda)$	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm) of $A_{\text{LONG}} (\lambda)$	Mean τ_{SHORT} (ns)	Mean τ_{LONG} (ns)	Mean reduced χ^2 value of the bi-exponential fit	Mean reduced χ^2 value of the mono-exponential fit
Shellac (cherry)	307	410	103	430	580	2.0	8.4	0.009	0.112
	307	554	247	600	640				
	465	635	170						
Shellac (platina)	307	387	80	425 600	440 625	1.5	8.2	0.013	0.270
Elemi	310	395	85	410	480	1.9	8.8	0.006	0.125
Mastic	310	445	135	430	460	1.8	8.0	0.009	0.071
Colophony	310	505	195	420	530	1.7	7.7	0.010	0.170
Venice turpentine	305	465	160	410	480	1.8	9.0	0.010	0.133
Sandarac	320	415	95	400	460	2.1	7.5	0.004	0.050
Copal (Manila)	314	389	75	405	465	2.0	7.5	0.004	0.061
Copal (Congo)	316	401	85	430	450	1.8	8.7	0.012	0.212
Colophony:sandarac	313	445	132	415	485	1.9	8.2	0.007	0.079
Colophony:elemi	320	412	92	410	490	1.9	8.2	0.011	0.160
Elemi:sandarac	310	395	85	410	460	2.0	8.4	0.005	0.088
Colophony:elemi:sandarac	310	405	95	420	480	2.0	8.6	0.006	0.071

characterised by an intense short-lived component with a strong and narrow peak at 410 nm, whereas in the long-lived component a broader emission centred at 480 nm is evident. In turn, mastic is characterised by a short-lived component peaked at 430 nm with a shoulder at 410 nm and a long-lived component peaked at 460 nm, which, compared to that of elemi, is much narrower. Nevertheless, despite some detectable differences in their time-resolved spectra, the two materials clearly show common features related to their similar chemical composition. Moreover, differences between the results of time-resolved analysis of triterpenoid-based and shellac-based materials indicate these two classes of varnishes can be distinguished easily.

3.3. Diterpenoid varnishes

The EE spectra of the diterpenoid varnishes analysed (Fig. 5) vary in terms of the position of the emission maximum, with the exception of sandarac and copal. Moreover, in comparison

with the emission from triterpenoid varnishes, the distribution of fluorescence is significantly different; specifically, more intense fluorescence is observed at longer excitation wavelengths, providing an immediate means of distinguishing between diterpenoids and triterpenoids analysed.

The most distinctive and complex EE spectrum of the diterpenoid-based varnishes studied in this work is associated with colophony, the solid residue obtained after filtration and distillation of pine turpentine. Indeed, two different groups of fluorophores have been assigned to the bands present: (370:480) and another stronger peak at around (310:505). Multiple groups of fluorophores which are characterised by different bands are likely present in the sample. In contrast, the resin from larch trees, commonly known as Venice turpentine, is associated with a similar maximum emission band but has fewer contributions to fluorescence at longer excitation wavelengths. This phenomenon may be related to variation in extraction and processing of the resins or to variation in the polymerisation of the varnish films [20].

Sandarac and copals (Fig. 5(c and d)) are other diterpenoid conifer resins, and form cross-linked fraction of polycommunic acids upon oxidation, but differ in terms of the age of the collected tree-resins prior to their use as varnishes. Sandarac is harvested directly from the tree while copal is a semi-fossilised resin collected from the ground and the two materials share common chemical markers: agathic acid and related labdane compounds are predominant in copals, and are also present in sandarac [30]. Only subtle differences are observed in the EE spectra of copal and sandarac which are associated with the shape of contours describing fluorescence, and spectra of the two varnishes share a common maximum at approximately (310–20:390–415). Small differences were found in the EE spectra of the two copal-based varnishes (Congo copal not shown); rather than a shift in the position of the fluorescence maximum, fluorescence emissions excited at wavelengths above 400 nm are more apparent in Congo copal (from *Copaifera guibourthiana*) which has a spectrum more similar to sandarac than to that observed in Manila copal (from *Agathis dammar*), likely due to the differences in the source and age between the two semi-fossilised copals. Published spectra of aged sandarac are comparable to those represented in EE spectra [4].

The time-resolved analysis of the emission performed on the five diterpenoid varnishes (Fig. 6) indicates the presence of common features for these materials, ascribable to their similar chemical composition: in particular, it is possible to observe the presence of a common short-lived and intense component peaked between 400 and 420 nm, characterized by a much broader emission with

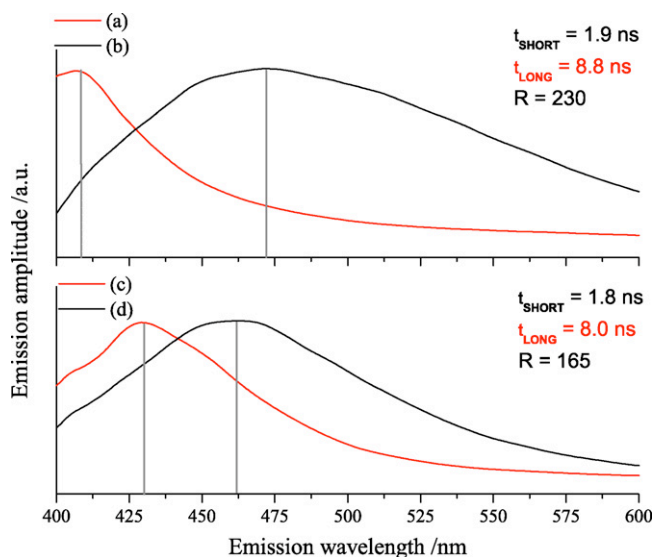


Fig. 4. Fluorescence spectra of the short- and long-lived components of the emission from naturally aged films of varnishes following a bi-exponential fit of time-resolved spectral data: (a) short-lived and (b) long-lived component of elemi; (c) short-lived and (d) long-lived component of mastic. For an easier comparison fluorescence amplitudes are shown normalised to the maximum value and values of τ_{SHORT} , τ_{LONG} and R are provided. Dashed vertical lines indicate the main peak wavelength of each fluorescent component.

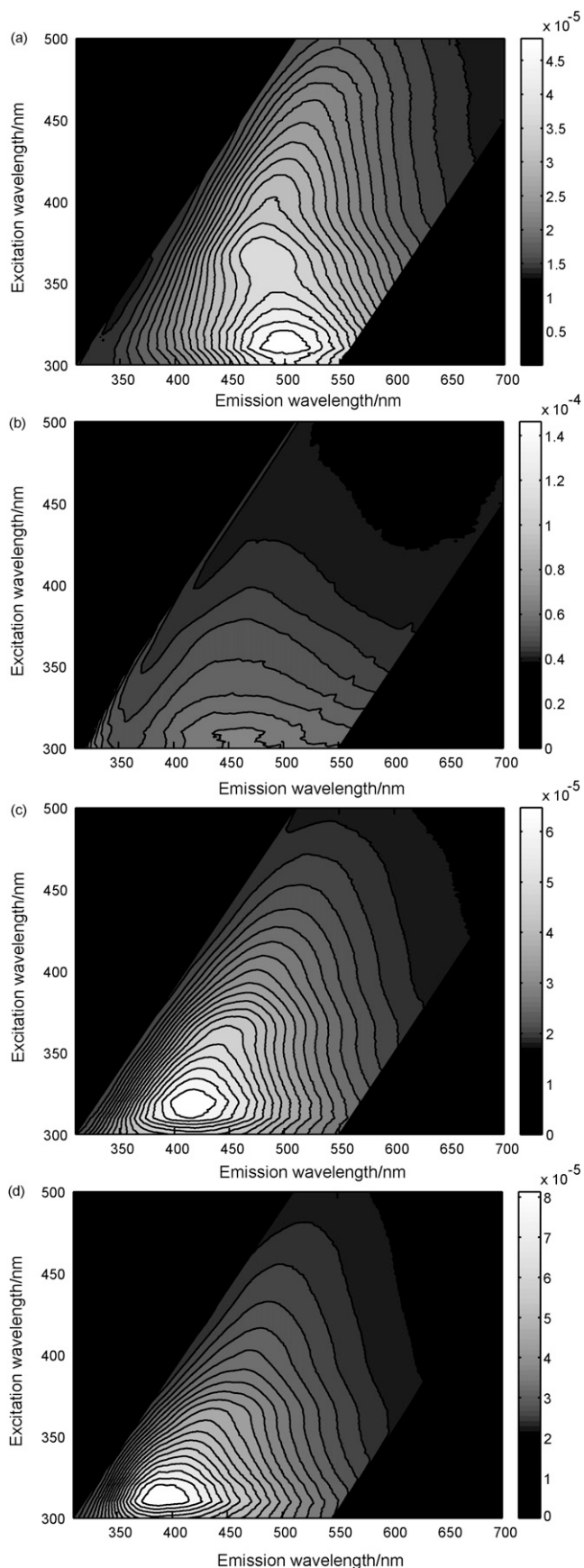


Fig. 5. EE spectra of naturally aged films of varnishes (a) colophony (b) Venice turpentine (c) sandarac (d) Manila copal, where intensity is given in counts and 20 contours represent 90% of the fluorescence of materials as a function of excitation.

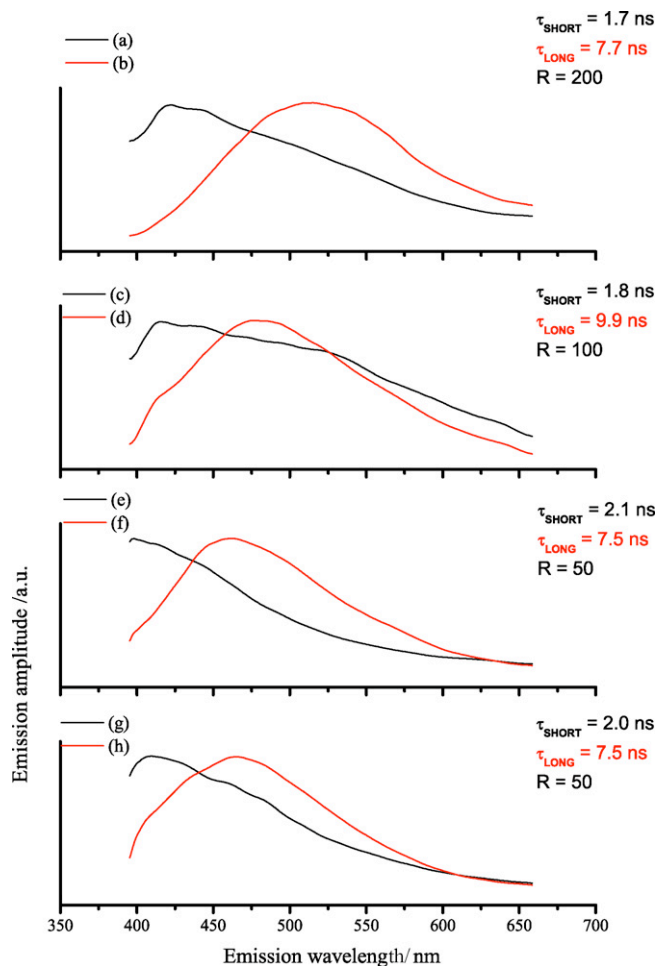


Fig. 6. Fluorescence spectra of the short- and long-lived components of the emission from naturally aged films of varnishes resulting following a bi-exponential fit of time-resolved spectral data: (a) short-lived and (b) long-lived component of colophony; (c) short-lived and (d) long-lived component of Venice turpentine; (e) short-lived and (f) long-lived component of the mixture of sandarac; (g) short-lived and (g) long-lived component of the mixture of Manila copal. For an easier comparison fluorescence amplitudes are shown normalised to the maximum value and values of τ_{SHORT} , τ_{LONG} and R are provided. Dashed vertical lines indicate the main peak wavelength of each fluorescent component.

respect to that observed in the triterpenic varnishes, which extends into the red region of the electromagnetic spectrum in the case of colophony and Venice turpentine and towards the green spectral region in the case of sandarac and Manila and Congo copal. In its turn the long-lived component shows small differences ascribable to the five materials analysed: a broad and symmetric emission peaked at 520 nm for colophony, an emission peaked at 480 nm with a small shoulder at 420 nm for Venice Turpentine and an emission peaked at 460 nm for sandarac (Fig. 6), at 450 nm for Congo copal and at 470 nm for Manila copal.

3.4. Mixtures of different varnishes

Mixtures of varnishes containing colophony, elemi and sandarac yield different EE spectra than those observed in single varnish samples seen in Figs. 3 and 5, however the EE spectra in mixtures (Fig. 7) may retain features from the constituent materials.

In general, the presence of colophony in mixtures contributes to emissions at longer excitation wavelengths (seen in all three mixtures containing colophony). For example in a mixture of colophony;sandarac (Fig. 7a) the maximum emission is observed with similar excitation wavelength as that seen in colophony, but

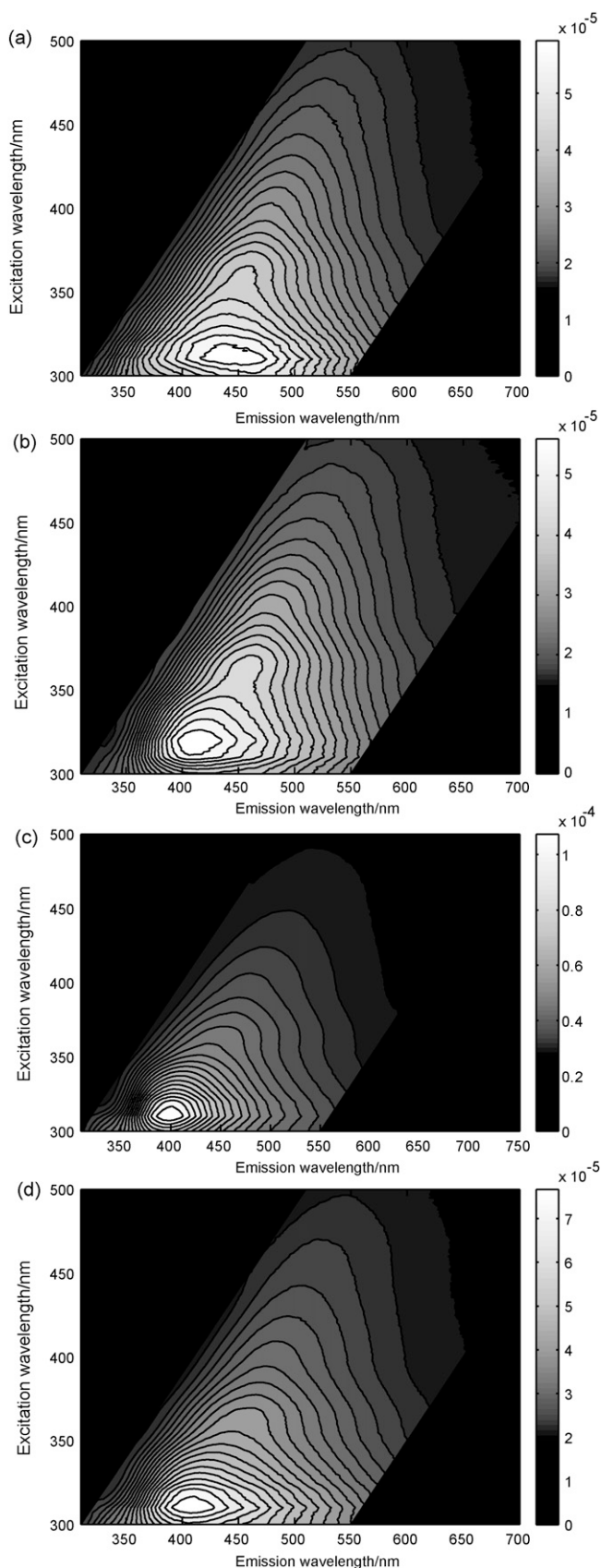


Fig. 7. EE spectra of varnishes made from mixtures of (a) colophony:sandarac, (b) colophony:elemi, (c) elemi:sandarac and (d) colophony:elemi:sandarac.

with a Stokes shift of 90 nm, greater than that seen in sandarac and less than that of colophony. The time-resolved analysis of the emission from the mixtures appears to be quite complicated. In fact, it can happen, as for the case of the mixture of colophony:sandarac, that both the short- and long-lived components of the emission from the mixture are characterised by spectral features which are found between those observed in the pure varnishes forming the mixture, but, in general, it is not possible to easily differentiate fluorescence contributions from mixed varnishes.

In Table 1, the positions of the maximum of the short- and long-lived component of the emission are further summarised.

4. Discussion

While in most cases it is difficult to interpret spectra with reference to specific fluorophores [4], the presence of small but appreciable differences in EE spectra and spectrally resolved fluorescence decays is an indication of the chemical variation among the varnishes analysed, which is ascribed to different sources of materials employed. Importantly, despite the dependence of fluorescence on ageing, spectra of materials reported here are comparable to those published previously by others [1,4,15].

From an initial examination of the maximum excitation and emission wavelengths as shown in Table 1, shellac is easily distinguished from other varnishes. However only small differences in the maximum excitation and emission wavelength are found for diterpenoids and triterpenoids; for example mastic and Venice turpentine have maxima at (305–10:445–65). Mastic, colophony and Venice turpentine seem to present high Stokes shifts (≥ 135 nm), significantly greater than the other terpenoids. However, in comparison with fluorescence excitation and emission maximum, EE spectra indicate further differences in the emission properties of the varnishes studied, hence corroborating the limitation of considering only maxima in fluorescence spectra. Using a single excitation wavelength, it may still be possible to better distinguish materials with the aid of time-resolved fluorescence spectroscopy.

Since materials analysed are characterized by multiple fluorophores which emit in different spectral bands, bi-exponential modelling of time-resolved data provides a better fit with respect to results obtained with a mono-exponential fit. In detail, in Table 1 the mean reduced χ^2 values for the two exponential models are given, where the mono-exponential fit was carried out by considering only the decay following the first 10 ns after excitation. Indeed, fluorescence lifetime analysis of spectral bands provides a better indication of the presence of emissions from at least two distinct groups of fluorophores in each material: specifically, the emission spectrum of the long-lived component can be used to distinguish colophony from the other terpenic resins, whereas the narrower emission spectrum of the short-lived component of triterpenic varnishes can be used to distinguish them from diterpenoid media.

However, the resolution of mixtures of varnishes using fluorescence spectroscopy indicates that the contribution from one varnish of the mixture is predominant. As a general observation, in many cases time-resolved and EE spectroscopy are not able to separate the fluorescent components of mixed materials, but more refined statistical analyses on spectral and time-resolved data could be carried out to address the resolution of mixtures of multiple varnishes. For example, the combination of colophony:elemi (Fig. 7b) does not yield EE spectra which are easily rationalised, as the position of the maximum shifts and broadens with respect to that of the two varnishes. In turn, the EE spectrum of elemi:sandarac (Fig. 7c) does not differ from that of pure elemi in the position of maximum emission, whereas fluorescence intensity at the maximum is more intense than that of individual varnishes and a change is observed in the shape of the contours. The reason for this phenomenon is

not clear; it is possible that both chemical and physical interactions between the mixed materials occur or that a stratigraphic separation of the components takes place. In this latter case, the use of confocal fluorescence microscopy or other stratigraphic sampling techniques (MALDI) could be investigated.

5. Conclusion

The analysis and identification of varnishes using fluorescence remains a complex problem, which can be addressed, in part, by the integration of excitation emission spectroscopy and complementary time-resolved fluorescence spectroscopy, as shown in this work. Clear differences in EE spectra and short- and long-lived fluorescence emissions are evident and can be employed to better understand the materials responsible of the emission observed in varnishes. Based on the position of emission maximum, as well as the shape of the contours describing fluorescence, it may be possible to classify simple varnishes into groups which correspond to their chemical composition: sesquiterpenoids and polyesters (shellac), triterpenoids and diterpenoids.

The analysis of mixtures has also been carried out, and revealed that in some cases various contributions to the observed fluorescence spectra may be discerned from careful analysis of EE and time-resolved spectra. Further work based on factor analysis (for example PARAFAC), which has been applied to EE spectra of mixtures of fluorophores in food [23], may be used to create a more robust method for the deconvolution of EE spectra of single and multiple varnishes. Such analysis could be strengthened by the precise identification of specific groups of fluorophores present in the complex mixtures of resins employed as varnishes, potentially achievable with chromatographic techniques.

Instrument varnishes may also be mixed with dyes and colorants, as well as pigments (for example cinnabar) [14], which may complicate the interpretation of fluorescence spectra [31]. The presence of underlying varnish and pigmented layers may also compromise the detection of fluorescence; indeed fluorescent or absorbent substrates (wood or painted surfaces) may also modify the observed emission spectrum of materials through scattering and reflectance of emitted photons [28]. Therefore, the role of pigments and colorants in the modification or absorption of fluorescence should be further studied.

Another important factor which has not been directly addressed in this work, but which has been investigated by others [1,4], is the ageing and oxidation of varnishes, which is well-known to produce chemical and physical changes [18], both of which may have significant implications for varnish detection using fluorescence; further work is therefore necessary on a larger set of naturally aged materials which would better reflect materials found on works of art and historical musical instruments.

Finally, within the context of the analysis of both instruments as well as paintings, fluorescence spectroscopy, while unable to provide the specific and definite identification of materials and markers, which is afforded by alternative destructive techniques

[15], remains an important tool for analysis. Extensively used in practice by restorers and art historians, fluorescence can indeed provide indications which go beyond the identification of areas of repainting and repairs, and may be used to guide further analytical investigations of musical instruments using selected complementary techniques.

Acknowledgements

Linda Berger is thanked for the preparation of the varnish films. Collaborative work at CUSBO was supported in part by the European Commission through the Research Infrastructures activity of FP6 ("Laserlab-Europe" RII3-CT-2003-506350).

References

- [1] E. De la Rie, *Stud. Conserv.* 27 (1982) 65–69.
- [2] T. Miyoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 1727–1728.
- [3] A. Nevin, S. Cather, D. Anglos, C. Fotakis, *Anal. Chim. Acta* 573 (2006) 341–346.
- [4] M. Thoury, M. Elias, J.M. Frigerio, C. Barthou, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 1275–1282.
- [5] B.H. Berrie, *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Cité de la musique, Paris, 2008, pp. 35–41.
- [6] D. Anglos, M. Solomidou, I. Zergioti, V. Zafirooulos, T.G. Papazoglou, C. Fotakis, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1331–1334.
- [7] C. Miliani, G. Favaro, A. Romani, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 581–588.
- [8] D. Comelli, G. Valentini, A. Nevin, A. Farina, L. Toniolo, R. Cubeddu, *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008) 086112–086113.
- [9] D. Comelli, C. D'Andrea, G. Valentini, R. Cubeddu, C. Colombo, L. Toniolo, *Appl. Opt.* 43 (2004) 2175–2183.
- [10] D. Lognoli, G. Cecchi, I. Mochi, L. Pantani, V. Raimondi, R. Chiari, T. Johansson, P. Weibring, H. Edner, S. Svanberg, *Appl. Phys. B* 76 (2003) 457–465.
- [11] A. Nevin, D. Comelli, G. Valentini, D. Anglos, A. Burnstock, S. Cather, R. Cubeddu, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1897–1905.
- [12] M.P. Merrifield, *Original Treatises on the Arts of Painting*, Dover Publications, New York, 1967.
- [13] M. Elias, P. Cotte, *Appl. Opt.* 47 (2008) 2146–2154.
- [14] J.P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J.V. Gimeno-Adelantado, S. Vaiedelich, *Anal. Chim. Acta* 584 (2007) 172–180.
- [15] L. Larson, K. Shin, J. Zink, *J. Am. Inst. Conserv.* 30 (1991) 89–104.
- [16] M.T. Doménech-Carbó, *Anal. Chim. Acta* 621 (2008) 109–139.
- [17] M.P. Colombini, F. Modugno, S. Giannarelli, R. Fuoco, M. Matteini, *Microchem. J.* 67 (2000) 385–396.
- [18] K.J. Van Den Berg, J.J. Boon, I. Pastorova, L.F.M. Spetter, *J. Mass Spectrom.* 35 (2000) 512–533.
- [19] J.P. Echard, L. Bertrand, *J. Cult. Herit.* 9 (2008) 420–429.
- [20] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 64 (2002) 345–361.
- [21] J.P. Echard, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 1663–1667.
- [22] C. Miliani, F. Rosi, I. Borgia, P. Benedetti, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 293–299.
- [23] E. Sikorska, A. Gliszczynska-Swiglo, I. Khmelinskii, M. Sikorski, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 6988–6994.
- [24] C.M. Andersen, R. Bro, *J. Chemometr.* 17 (2003) 200–215.
- [25] D. Comelli, G. Valentini, R. Cubeddu, L. Toniolo, *Appl. Spectrosc.* 59 (2005) 1174–1181.
- [26] J. Hammerl, R. Hammerl, *Violin Varnishes*, Hammerl, Baiersdorf, 1988.
- [27] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1994.
- [28] M. Elias, C. Magnain, C. Barthou, D. Comelli, A. Nevin, G. Valentini, *Proc. SPIE*, Vol. 7391, 739104 (2009); doi:10.1117/12.825093.
- [29] J.H. Hofenk de Graaff, *Colorful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*, Archetype Publications, London, 2004.
- [30] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 68 (2003) 115–136.
- [31] C. Clementi, B. Doherty, P.L. Gentili, C. Miliani, A. Romani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 25–33.

The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments**

Jean-Philippe Echard,* Loïc Bertrand,* Alex von Bohlen, Anne-Solenn Le Hô, Céline Paris, Ludovic Bellot-Gurlet, Balthazar Soulier, Agnès Lattuati-Derieux, Sylvie Thao, Laurianne Robinet, Bertrand Lavédrine, and Stéphane Vaiedelich

Antonio Stradivari is probably the most renowned musical instrument maker. He is known for the violins that he made in Cremona from around 1665 to his death in 1737. His work is considered to be the apogee of the Cremonese violin-making tradition, which began with Andrea Amati in the mid-16th century. In particular, the exceptional finish of his instruments has fascinated musicians, violin makers, historians, and chemists since the beginning of the 19th century. Many contradictory hypotheses have been raised about Stradivari's finishing technique,^[1-8] but the evidence obtained has not yet allowed a clear understanding of his process.

We previously described the difficulties in studying samples from Stradivari's instruments, which led to only a

very limited number of investigations.^[9] Important work carried out over the past decades on individual instruments led to the identification of the elemental composition of the materials in the coatings,^[5,10,11,12] which were sometimes correlated to inorganic compounds,^[13,14] or to the description of the layer structure of the varnish.^[13] In particular, two studies of Cremonese instruments indicated the presence of a layer that may contain pozzolona.^[13,14] However, the organic component remains uncharacterized. This component could typically be derived from animal parts (such as albumin, casein, and collagen derivatives from cartilage, bones, and skin, i.e., animal glue, propolis) or plants (oils rich in unsaturated fatty acids, i.e., siccative oils, polysaccharidic, and terpenic exudates—gums and resins, respectively, or fossil amber).^[6-8] An in-depth understanding has been hampered by the lack of a comprehensive microscale analysis method on a group of instruments rather than on individual ones. In an earlier work, we identified fatty acids from aged siccative oils and diterpenoid biomarkers of *Pinaceae* sp. resins on three Stradivari instruments. On a late Stradivari violin, we found vermilion (mercury sulfide) embedded in a medium composed of a siccative oil and larch (*Larix decidua* Mill.) resin.^[15-17] However, these results gave only a partial understanding of the materials and techniques used by Stradivari to varnish his instruments. In particular, they provide no information on the stratigraphy of the varnish. We concluded that, because of the complex and heterogeneous nature of the materials, such individual analyses would not be fully representative of the instrument maker's working techniques, and could lead to uncertain conclusions because of possible restoration or later additions.^[17]

We have determined the composition of the materials and stratigraphy of varnish samples from five instruments made by Antonio Stradivari. The samples came from four violins: a "Long Pattern" model, possibly from 1692; the "Davidoff", dated 1708; the "Provigny", dated 1716; the "Sarasate", dated 1724, which stands apart from the others in style,^[18] and the head of a viola d'amore, dated around 1720. These instruments are undisputed representative examples of Stradivari's work.^[18,19] The head of the viola d'amore can be considered as having one of the best-preserved of Stradivari's varnishes. The instruments have been in the collections of the Musée de la musique for at least a century. During this time, they were well documented and have been played and handled much less than musicians' instruments.

To overcome the difficulties associated with the investigation of the microscale chemical composition of varnishes, we used complementary spectroscopic techniques to determine the chemical composition of each of the varnish

[*] J.-P. Echard, B. Soulier, S. Vaiedelich

Laboratoire de recherche et de restauration
Musée de la musique, Cité de la musique
221 avenue Jean Jaurès 75019 Paris (France)
Fax: (+33) 1-44-84-46-41

E-mail: jpechard@cite-musique.fr

Homepage: <http://www.citedelamusique.fr/lab>

Dr. L. Bertrand, Dr. L. Robinet

IPANEMA, Synchrotron SOLEIL

BP 48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette cedex (France)

E-mail: loic.bertrand@synchrotron-soleil.fr

Homepage: <http://www.synchrotron-soleil.fr/ipanema>

Dr. A. von Bohlen

Institute for Analytical Sciences (ISAS), Dortmund (Germany)

J.-P. Echard, Dr. A. Lattuati-Derieux, S. Thao, Prof. B. Lavédrine

Centre de Recherche sur la Conservation des Collections

MNHN-CNRS-MCC, Paris (France)

Dr. A.-S. Le Hô

Laboratoire du Centre de Recherche et

de Restauration des Musées de France

(LC2RMF) UMR171, CNRS and MCC, Paris (France)

Dr. C. Paris, Dr. L. Bellot-Gurlet

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR)

UMR 7075, CNRS and Univ. P. et M. Curie Paris 6, Thiais (France)

B. Soulier

Staatliche Akademie der Bildenden Künste

Institut für Technologie der Malerei, Stuttgart (Germany)

[**] We thank Dr. P. Dumas and Dr. C. Sandt (SMIS, SOLEIL

synchrotron), D. Jaillard, (CCME Univ. Paris-Sud), Dr. M.-A.

Languille (IPANEMA, SOLEIL), and Dr. E. van Elslande (C2RMF).

We acknowledge the essential collaboration of T. Maniguet, curator

(Musée de la musique), for authorizing the sampling of the musical

instruments. Dr. B. H. Berrie, Dr. M. Spring, Prof. P. Laszlo, and

Prof. T. Blundell carefully reread the manuscript. Part of this work

was supported by the European Commission FP6 IA-SFS transna-

tional programme.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905131>.

layers.^[9,20] Samples that contained both wood and varnish were taken from carefully chosen areas. Cross sections were prepared using a protocol optimized to allow the preservation of the spatial arrangement of the wood and the varnish layers. When possible, each cross section was examined using the same combination of analytical techniques. A thorough observation was performed by using optical microscopy. The chemical composition of each varnish layer was spatially resolved using synchrotron radiation micro-FTIR spectroscopy (SR-FTIR) and micro-Raman confocal spectroscopy (MRS). Field-emission cathode scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) was used to obtain elemental information, in particular to characterize the inorganic fraction in the varnish layers. In complement to the above-mentioned methods that are non-destructive to the sample, the specific molecular composition of each layer was determined using pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (PyGC-MS).

Optical microscopy studies show that the varnish stratigraphy can be described as a two-layer system: The lower layer partially fills the upper wood cells and the upper lies above the wood (Figure 1).

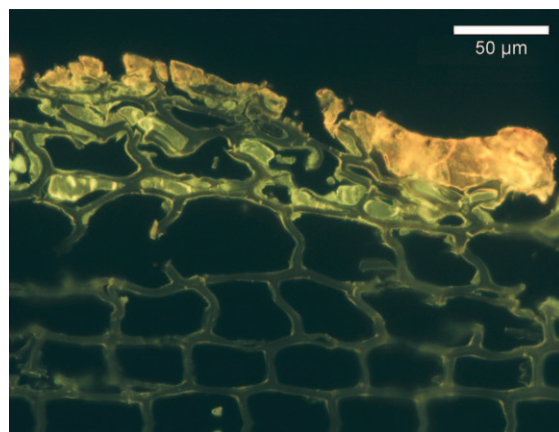


Figure 1. Cross-sectional view of Stradivari's "Provigny" varnish under 450–490 nm illumination. From below: wood cells, lower layer (slightly colored material impregnating wood cells), upper layer (tinted).

The material that partially fills the upper wood cells barely rises above the wood surface. This material penetrates to an approximate depth ranging between 10 and 30 μm into the spruce soundboards ("Davidoff" and "Provigny" samples, Figure 1) and between 30 and 100 μm into maple (viola d'amore and "Long Pattern"), depending on the orientation of the medullar rays in the wood. This layer appears to be homogeneous under an optical microscope, and has an intense whitish fluorescence under UV light. No inorganic compounds were detected from SEM-EDX analyses, thus indicating the organic nature of the layer. Infrared absorption bands associated with the O–H, C–H, and C=O stretches dominate the FTIR spectra (Figure 2). The shoulder around 2958 cm^{-1} is characteristic of the CH_3 asymmetric stretch of long aliphatic chains. The rather broad $\nu(\text{C}=\text{O})$ band is centered between 1725 and 1715 cm^{-1} . These features can be interpreted as those of a partially oxidized and hydrolyzed

drying oil.^[21] The absence of amide I and amide II bands, around 1650 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} respectively, rules out protein materials such as egg, casein, or animal glue as significant components of this layer. Similarly, neither the

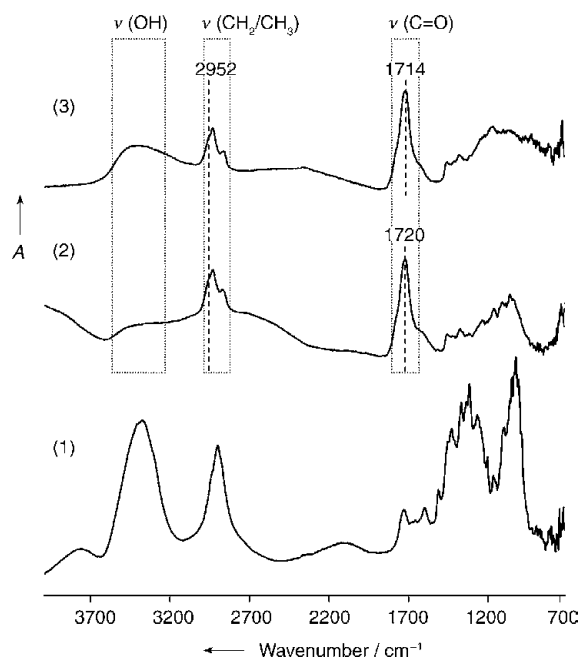


Figure 2. Typical microfocused SR-FTIR spectra obtained on point analyses of the "Provigny" varnish stratigraphy. 1) Wood, 2) lower layer, 3) upper layer. Note the $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ shoulder around 2952 cm^{-1} .

band around 1040 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$) nor a sharp doublet at 1470/1460 cm^{-1} (CH_2/CH_3 bending modes), which are characteristic of gums and waxes, respectively, were observed.

The upper coating layer is 10 to 30 μm thick on all the instruments. This layer appears homogeneous under an optical microscope and fluoresces yellow under UV light. In samples from four instruments, red particles were observed. The upper varnish of the "Provigny" violin contains translucent red particles, the diameter of which ranges between 1 and 10 μm , and their MRS spectra are typical of anthraquinone dyes.^[22] The closest match within our set of reference spectra is carminic acid, which suggests the use of a cochineal insect dyestuff (Figure 3 a).^[23] SEM-EDX spectra show that these grains are aluminum- and oxygen-rich, which indicates a red lake pigment on an alumina substrate.^[24] At the time, this lake was synthesized by precipitating carminic acid with the hydrated alumina that results from the in situ reaction between an alkali and alum, which, according to Kirby et al, was usually the potash alum $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.^[24] The upper layer of the "Davidoff" and the viola d'amore exhibits more opaque red pigments, in addition to the previously mentioned red lake pigments. The diameter of the opaque particles ranges between 1 and 5 μm and SEM-EDX showed that they are iron- and oxygen-rich. The particles were identified as iron oxides (hematite Fe_2O_3 , magnetite Fe_3O_4) by MRS

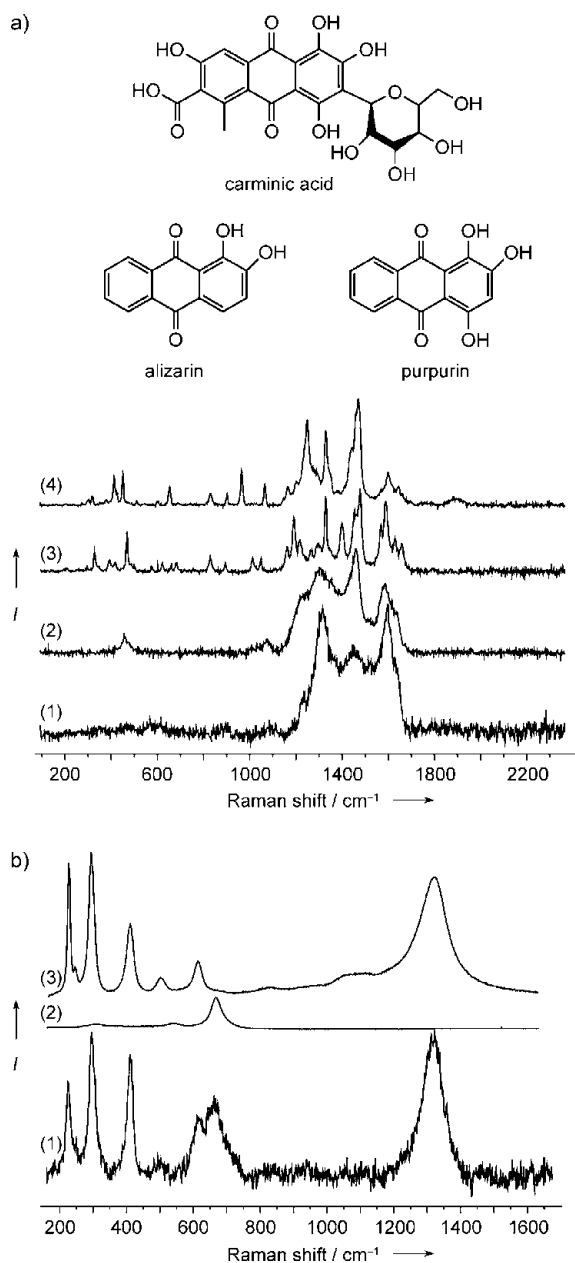


Figure 3. a) MRS spectra (excitation 458 nm, baseline-subtracted) from 1) a “Provigny” red particle (acquisition time 5×60 s), and reference compounds: 2) carminic acid (2×120 s), 3) alizarin (2×150 s), 4) purpurin (2×150 s). Differences in the relative band intensities between (1) and (2) could be due to the dye interaction with aluminum or the surrounding medium. b) Comparison of MRS spectra from 1) a “Davidoff” red particle (excitation 514 nm, acquisition time 300 s, baseline-subtracted) with reference spectra for 2) magnetite and 3) hematite underlines the presence of iron oxides.

(Figure 3b).^[25] Clay minerals and quartz were not detected, thus suggesting the use of quite pure or refined ochre rather than a native earth pigment.^[26]

It was possible to examine the upper layer of the “Provigny” and the viola d’amore by using SR-FTIR. The FTIR signature of this layer is very similar for both instruments and shows little difference from those of the lower

layer (Figure 2). The main distinction observed was a greater variability in the position of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ band, with maxima that range between 1730 and 1695 cm^{-1} . Bands in the range 1730–1710 cm^{-1} were ascribed to degradation products of the original triglycerides, and bands below 1710 cm^{-1} suggest the presence of resinous acids in the upper layer.^[27] As for the lower layer, the absence of the characteristic bands excludes the presence of protein compounds, gums, or waxes as main constituents of this layer.

Typical fatty acid PyGC-MS profiles for aged drying oils in the lower layer confirm its oily nature (Figure 4). In particular, azelaic and suberic acids are markers of aged siccative oils, as they are the final products of the autoxidation of long-chain unsaturated fatty acids.^[21] In the upper layer, diterpenoids that result from the oxidation of abietane- and pimarane-type molecules are observed in addition to the fatty acids. These diterpenoids are biomarkers for oxidized *Pinaceae* sp. resins.^[28]

It is striking that the five instruments showed such similar layer structures and binding media composition, despite the fact that the date of their manufacture is spread over three decades. A siccative oil was first applied to the wood for probable use as a sealant, with no fillers or pigments. This result contrasts with previous studies where a mineral-rich layer was reported.^[13,14] A single slightly tinted oil-resin layer was then applied to the instruments. Although it has been hypothesized that protein materials, gums, or fossil amber were used in the finishing process, neither of these were found on any of the examined instruments.

The second essential result from this investigation concerns the coloring agents incorporated into the coating. No pigment was detected in the “Long Pattern” violin. On a later instrument, the “Sarasate”, we previously identified a red pigment, vermilion.^[15] We have now identified two additional types of red pigments in Stradivari’s varnishes: an anthraquinone lake with an alumina substrate (probably cochineal lake) and iron oxides (see the Supporting Information). Red iron oxides and vermilion were artists’ pigments that were widely used at the time Stradivari produced his instruments.^[26,29] All three instrument varnishes from Stradivari’s “Golden Period” (ca. 1700–1720) are colored with red lake pigments. Central American cochineal (*Dactylopius coccus* L. Costa) is the most likely source of the red dye: it was readily available at the turn of the 18th century, when it had almost totally replaced the other insect sources of red dyestuffs such as kermes (*Kermes vermilio* Planch.), Polish (*Porphyrophora polinica* L.) and Armenian (*P. hamelii* Brandt) cochineals.^[30] Furthermore, Central American cochineal lake pigments have been found in many 16th to 18th century European paintings.^[23]

Analyses were performed on instruments that had completely different histories before entering the collections of the Musée de la musique. Nonetheless, the results obtained from all the studied instruments provide a consistent picture of how the instruments were coated. It is highly unlikely that old “touching up” on all the instruments would have been so similar. This hypothesis therefore supports our conclusion that these findings represent Stradivari’s own varnishing materials and methods.

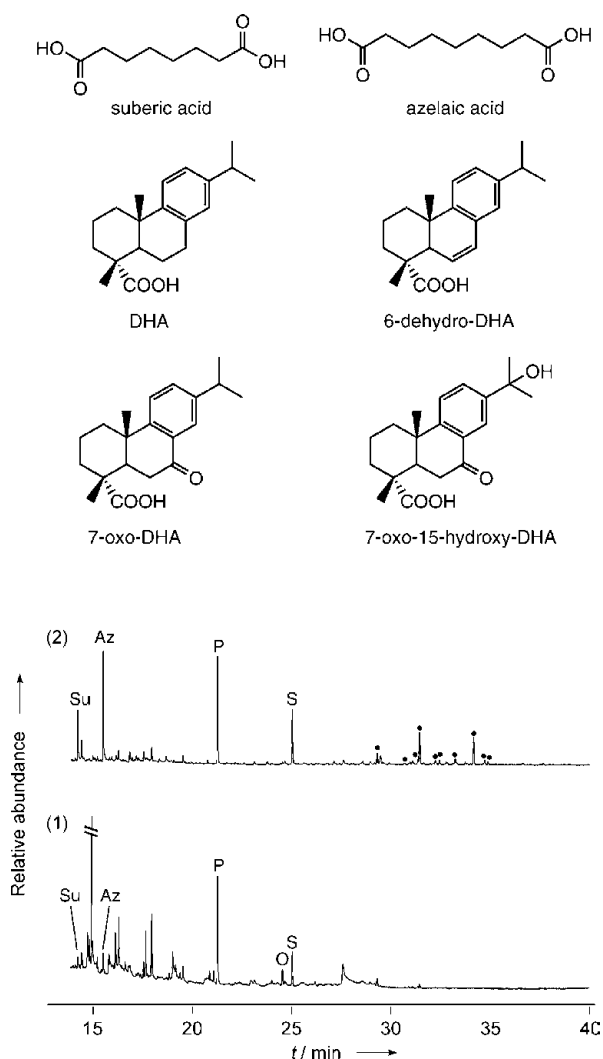


Figure 4. PyGC-MS total ion current chromatograms of the 1) lower and 2) upper layers of the “Long Pattern” varnish. Su (dimethyl suberate), Az (dimethyl azelate), P (methyl palmitate), O (methyl oleate), S (methyl stearate), ● diterpenoids (primarily methylated products of dehydroabietic acid (DHA), 6-dehydro-DHA, 7-oxo-DHA, 7-oxo-15-hydroxy-DHA). The peaks that are not marked have been identified as by-products of the methylation reagent and wood pyrolysis products.

Our results shed new light on the techniques Antonio Stradivari utilized to finish his violins. We have found that Stradivari employed common and easily available components that were commonly used among craftsmen and artists in the 18th century. Through the use of several red pigments, he sought a variety of tints for his instruments, which are still the most highly praised for their beautiful appearance. These conclusions are fundamental in re-establishing the historical status of Antonio Stradivari: he might not have possessed an unusual or “secret” ingredient, but he was an outstandingly skilled craftsman who had mastered the art of violin making, and in particular wood finishing.

Experimental Section

In situ visible and UV optical microscopy was performed using a Zeiss microscope (Axio Scope.A1, epifluorescence filter Fs05, 395–440 nm excitation). When necessary, the surface of the varnish was gently cleaned from fats and dust before sampling. Samples were sectioned to a thickness of 2 μm by ultramicrotomy (Leica EM UC6, Diatome Histo diamond knife) after wetting with water or isopropyl alcohol, and deposited on silver-coated low-emissivity microscope slides (MIRRIR, Kevley Technologies).

FTIR spectromicroscopy of cross sections was performed using the two spectrometers (Nicolet Continuum and NicPlan, MCT-A detectors) at the SMIS beamline of the SOLEIL synchrotron. Data were collected in transfection mode (spectral range 4000–650 cm^{-1} , aperture 10 \times 10 or 6 \times 6 μm^2 , 64 to 128 scans, spectral resolution 4 to 8 cm^{-1}).

Confocal Raman analyses were performed on a Horiba Jobin-Yvon HR800 dispersive spectrometer equipped with Edge filters (air-cooled Ar^+ laser, 458 and 514 nm excitation wavelengths, power: 30 μW at the sample with a spatial resolution close to 2 μm and a spectral resolution of ca. 3 cm^{-1} at 1000 cm^{-1}). The presented spectra are baseline-corrected to remove the intense fluorescence contribution exhibited by the samples.

Electron microscopy was carried out at a field-emission cathode SEM (FEI QUANTA 200F) with EDX detection (SDD, spectral resolution 123 eV at $\text{Mn}_{\text{K}\alpha}$) operated in low-vacuum mode. Elements with atomic number $Z \geq 4$ could be detected simultaneously.

Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry was performed with a Shimadzu GCMS-QP2010Plus/Frontier Lab PY-2020iD system using thermally assisted hydrolysis and TMAH methylation (25 wt % in methanol, Acros Organics) according to adapted protocol.^[16,17]

Received: September 13, 2009

Published online: December 3, 2009

Keywords: diterpenoids · dyes/pigments · fatty acids · historic materials · natural products

- [1] S.-A. Sibire, *La chélonie ou le parfait luthier*, Minkoff, Geneva, **1984**, reprint of the **1823** edition.
- [2] E. Mailand, *Découverte des anciens vernis italiens employés pour les instruments à cordes et à archets*, Lahure, Paris, **1859**.
- [3] C. Reade, *Cremona fiddles from the “Pall Mall Gazette”*, Kellow, Bridgewater, **1981**, reprint of the **1872** edition..
- [4] G. Fry, *Italian violin varnish*, Virtuoso, Cape Coral, **1981** reprint of the **1904** ed..
- [5] J. Michelman, *J. Franklin Inst.* **1949**, 247, 569.
- [6] G. Baese, *J. Violin Soc. Am.* **1986**, 8, 49.
- [7] W. M. Fulton, *Turpentine violin varnish*, **1988**.
- [8] S. F. Sacconi, *I Segreti di Stradivari*, Libreria del convegno, Cremona, **1972**.
- [9] J.-P. Echard, B. Lavédrine, *J. Cult. Heritage* **2008**, 9, 420.
- [10] B. H. Tai, *J. Violin Soc. Am.: VSA papers* **2007**, 21, 119.
- [11] P. A. Tove, D. Sigurd, S. Petersson, *Nucl. Instrum. Methods* **1980**, 168, 441.
- [12] A. von Bohlen, *J. Trace Microprobe Tech.* **1999**, 17, 177.
- [13] C. Y. Barlow, P. P. Edwards, G. R. Millward, R. A. Raphael, D. J. Rubio, *Nature* **1988**, 332, 313.
- [14] J. Nagyvary, J. M. Ehrman, *Naturwissenschaften* **1988**, 75, 513.
- [15] J.-P. Echard, *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, 59, 1663.
- [16] J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J. V. Gimeno-Adelantado, S. Vaiedelich, *Anal. Chim. Acta* **2007**, 584, 172.
- [17] J.-P. Echard, S. Vaiedelich in *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Cité de La musique, Paris, **2008**, pp. 104–113.

- [18] W. H. Hill, A. F. Hill, A. E. Hill, *Antonio Stradivari, his life and work (1644–1737)*, W. E. Hill & Sons, London, **1902**.
- [19] C. Beare, B. Carlson, *Antonio Stradivari: The Cremona exhibition of 1987*, Beare, London, **1993**.
- [20] J.-P. Echard, M. Cotte, E. Dooryhee, L. Bertrand, *Appl. Phys. A* **2008**, *92*, 77.
- [21] R. J. Meilunas, J. G. Bentsen, A. Steinberg, *Stud. Conserv.* **1990**, *35*, 33.
- [22] E. van Elslande, S. Le Comte, A.-S. Le Hô, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1001.
- [23] J. Kirby, R. White, *Natl. Gall. Tech. Bull.* **1996**, *17*, 56.
- [24] J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt, *Natl. Gall. Tech. Bull.* **2005**, *26*, 71.
- [25] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, R. Bertholon, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 739.
- [26] K. Helwig in *Artists' Pigments, Vol. 4* (Ed.: B. H. Berrie), National Gallery of Art, Washington, Archetype, **2007**, pp. 39–109.
- [27] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *64*, 345.
- [28] K. J. van den Berg, J. J. Boon, I. Pastorova, L. F. M. Spetter, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 512.
- [29] R. J. Gettens, R. L. Feller, W. T. Chase in *Artists' Pigments, Vol. 2* (Ed.: A. Roy), National Gallery of Art, Oxford University Press, Washington, **1993**, pp. 159–182.
- [30] R. L. Lee, *J. Mod. Hist.* **1951**, *23*, 205.

Quelques résultats d'analyses chimiques sur des vernis d'instruments d'Antonio Stradivari

Jean-Philippe Échard, Stéphane Vaiedelich

Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Cité de la musique, Paris

Antonio Stradivari est peut-être le plus connu des facteurs d'instruments de musique. Il serait né aux alentours de l'année 1648. Établi à Crémone en Italie, il est mort en 1737. On estime qu'il a fabriqué au cours de sa vie un millier d'instruments, dont environ cinq cents subsisteraient aujourd'hui. Ses instruments, et en particulier ceux du quatuor, sont parmi les plus réputés, entre autre pour les qualités de leurs vernis. Cependant, il semble¹ que ces vernis n'ont été analysés et les résultats publiés que pour neuf d'entre eux (voir le tableau 1) [1-8]. Les instruments étudiés et les conditions expérimentales sont en général peu décrits. En outre, aucune de ces analyses ne porte sur les matériaux organiques (huiles, résines...) qui constituent pourtant la plus grande partie du vernis.

¹ À la connaissance des auteurs, en dehors des travaux de la Cité de la musique.

	Datation	Types de résultats obtenus	Référence
violoncelle « Prince Gurski »	1697	analyse élémentaire inorganique	[1]
?	1728	point de fusion	[2]
violoncelle	?	test de solubilité à l'eau	[2]
?	?	micrographie d'un fragment	[4]
?	?	analyse élémentaire inorganique	[5]
violoncelle	1711	stratigraphie et analyse élémentaire inorganique	[6]
(attr. à)	?	stratigraphie et analyse élémentaire inorganique	[6]
violoncelle	après 1730	analyse élémentaire inorganique	[7]
?	1726	analyse élémentaire inorganique	[8]

Tableau 1 **Analyses précédemment publiées sur des vernis de Stradivari.**

L'étude présentée ici a pour but l'obtention d'informations objectives pour la caractérisation chimique (matériaux organiques et inorganiques) et structurelle (stratigraphie) du vernis de plusieurs instruments fabriqués par Stradivari. Elle s'inscrit dans un programme de recherche initié en 2002 au laboratoire du Musée de la musique, portant sur l'étude physico-chimique des vernis d'instruments de musique européens. Les informations recueillies permettent de mieux évaluer les critères muséologiques nécessaires à la bonne conservation de ces instruments vernis, et de mieux décrire les matériaux et procédés de vernissage anciens.

Méthodologie

Les principes guidant la méthodologie expérimentale choisie ont été précédemment publiés [9]. Des observations et analyses non destructives *in situ*, telles que la fluorescence sous rayonnement UV, la microscopie optique, la spectrométrie de fluorescence X (EDXRF), ont été menées en premier lieu. Pour les instruments sur lesquels un micro-prélèvement a été effectué, celui-ci a été analysé de manière non destructive par microscopie électronique couplée à une sonde X (MEB/EDX) et microspectrométrie IRTF, puis en CPG/SM ou avec une interface d'injection en pyrolyse (Py-CPG/SM).

2 Il s'agit du « Longuet » (daté de 1692, numéro d'inventaire E.1375), du « Davidoff » (1708, E.1111), du « Tua » (1708, E.1932), du « Provigny » (1716, E.1730) et du « Sarasate » (1724, E.1729).

3 Cet objet (daté du début du XVIII^e s., numéro d'inventaire E.484) est attribué à Antonio Stradivari et provient de la collection du luthier Jean-Baptiste Vuillaume.

4 Daté de 1709.

5 Effectuées par John Topham à la demande des institutions.

6 Le sulfure de mercure (HgS) est un pigment rouge utilisé depuis l'Antiquité. Sous forme de minerai naturel il est appelé cinabre, et vermillon lorsqu'il est synthétisé par l'homme [10].

7 Les rapports des aires nettes des pics Fe(K α)/Ca(K α), Mn(K α)/Ca(K α), Hg(L α)/Ca(K α) ont été représentés.

Corpus étudié

Les cinq violons² et la tête de viole d'amour³ de Stradivari conservés au Musée de la musique de Paris, ainsi que le « Viotti », violon⁴ conservé à la Royal Academy of Music de Londres, ont été étudiés. Ces instruments couvrent plus de trente ans de la période de production de ce facteur, mais il est remarquable que trois des instruments étudiés sont datés de 1708-1709. Les mesures dendrochronologiques effectuées sur les tables de ces instruments⁵ sont compatibles avec ces datations, et montrent une très forte similarité entre les morceaux d'épicéa utilisés pour le côté « aigus » du « Davidoff » et le côté « graves » du « Viotti », à tel point que ces deux pièces proviennent du même arbre et pourraient avoir été contiguës.

Quelques résultats d'analyse

Tous les instruments ont été analysés par spectrométrie de fluorescence X *in situ* (fig. 1). Du manganèse (Mn) et du fer (Fe) ont été détectés dans tous les instruments, et du plomb (Pb) dans tous les instruments sauf le « Sarasate ». Dans le vernis de ce dernier, du mercure (Hg) a été détecté. L'observation au microscope *in situ* du même vernis montre des particules rouges et opaques dispersées dans le vernis, dont on peut donc conclure qu'elles sont du cinabre ou du vermillon⁶ [11].

Afin d'améliorer la représentativité de ces analyses ponctuelles, et leur variabilité sur un même instrument, plusieurs dizaines d'analyses ont été réalisées sur chaque instrument. En figure 2, l'intensité de fluorescence⁷ des éléments fer, manganèse et mercure est représentée pour les quarante et une analyses effectuées sur la table, le fond et la tête du « Provigny » : la table de ce violon présente des signaux en fer et manganèse plus élevés que pour le fond et la tête (fig. 2, à gauche). La détection simultanée de ces deux éléments semble indiquer la présence d'une terre d'ombre (pigment contenant des oxydes de fer et de manganèse, généralement de couleur brun foncé). Les analyses sur la tête du violon révèlent des signaux de mercure non négligeables (fig. 2, à droite), semblant indiquer la présence de cinabre ou de vermillon dans le vernis de cette partie de l'instrument.

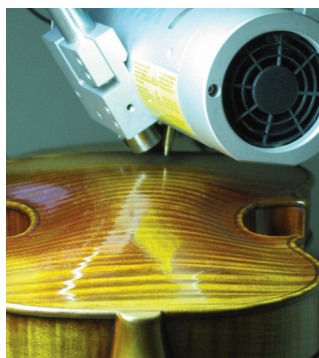


Fig. 1 Le violon « Viotti » en cours d'analyse par fluorescence X.

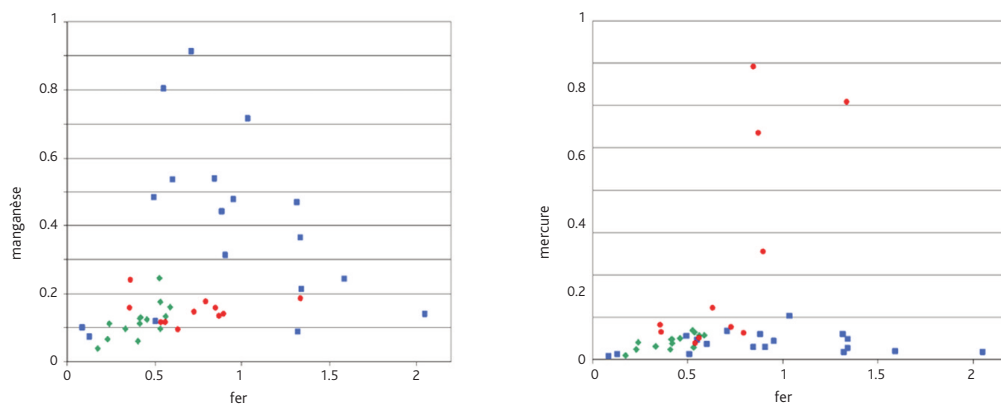


Fig. 2 Représentation des signaux du manganèse (à gauche) et du mercure (à droite) relativement à celui du fer pour les 41 points d'analyse par fluorescence X effectués en différentes localisations de la table (en bleu), du fond (en vert) et de la tête (en rouge) du violon « Provigny ».

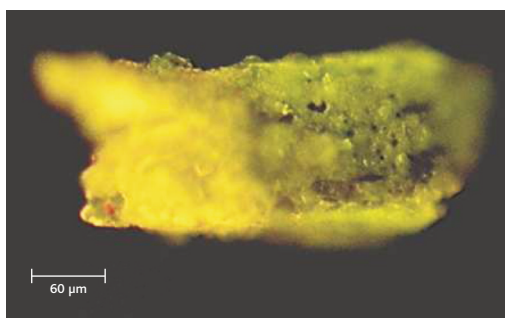


Fig. 3 Photographie au microscope sous lumière UV d'un prélèvement du vernis du violon « Davidoff ».

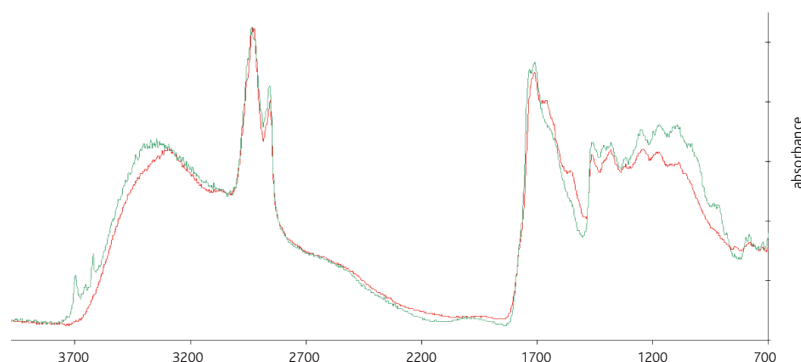


Fig. 4 Spectres IRTF du vernis original (en rouge) et de la retouche (en vert) du prélèvement du violon « Davidoff » représenté en figure 3.

L'analyse de la matière organique du vernis du « Sarasate » par CPG/SM a été précédemment publiée [12]. De la térébenthine de Venise (*de Larix decidua*) et de l'huile siccative, probablement de lin, avaient alors été détectées.

Un micro-prélèvement du vernis du « Davidoff » a été effectué, à la limite entre une zone de vernis original et une zone de retouche (fig. 3). Le vernis original semble jaune doré et des particules rouges sont dispersées dans la matière organique. Le vernis de retouche paraît brun sombre et comporte de nombreuses particules brunes ou noires. Sous lumière UV, ce dernier vernis paraît verdâtre et contraste avec la fluorescence jaune du vernis original. Ces deux vernis ont été analysés par microspectrométrie IRTF en transmission⁸. Le spectre du vernis original est complexe (voir fig. 4), mais semble présenter des caractéristiques d'une résine naturelle vieillie (bandes d'élongation de C=O autour de 1724 cm⁻¹, doublets d'élongation méthyliques et méthyléniques à 2962-2935 et 2881-2864 cm⁻¹, une bande caractéristique de structures aromatiques à 3078 cm⁻¹, les bandes à 1468, 1393, 1250 cm⁻¹) [13-15]. La présence éventuelle d'un matériau protéique peut être envisagée (maximum à 3305 cm⁻¹, épaulements autour de 1640 et 1550 cm⁻¹ potentiellement attribuables aux bandes amide-I et -II) [14], mais celle d'une huile ne peut pas être affirmée ni infirmée (épaulement à 1778 cm⁻¹, bandes de faible intensité à 1418, 1250, 1182, 1097 cm⁻¹) [13]. Le vernis de retouche présente lui aussi les caractéristiques d'une résine naturelle oxydée, et des bandes d'absorption caractéristiques du quartz et d'aluminosilicates sont également visibles (à 3697, 3655, 3620, 3597, 785, et 725 cm⁻¹).

L'observation au MEB (fig. 5) révèle de multiples fractures du vernis, qui illustrent bien le caractère très fragile et cassant de ce dernier, à l'échelle du micro-prélèvement. L'épaisseur de la couche superficielle peut être évaluée à 30-40 µm.

Deux analyses (aux résultats concordants) de la matière organique du vernis original ont pu être effectuées par Py-CPG/SM, avec méthylation en ligne des échantillons⁹ [15]. Trente-trois biomarqueurs diterpéniques de résine de *Pinaceae* (colophane et/ou térébenthine de Venise) [15-17] ainsi que les esters méthyliques des acides gras caractéristiques d'une huile siccative, sont détectés (voir les tableaux 2 et 3). Un pyrogramme est présenté en figure 6.

Les huiles diffèrent uniquement par leurs teneurs relatives en acides gras. Dans le cas d'une huile siccative, la composition change avec le séchage et le vieillissement : les acides gras insaturés (principalement acides oléique, linoléique, linoléique) disparaissent, et certains produits caractéristiques du vieillissement apparaissent (acides azélaïque et, dans une moindre mesure, subérique). Les acides gras saturés sont considérés comme plus stables dans le temps. Les principaux composés détectables par (Py-)CPG/SM pour une huile siccative ancienne sont les acides gras saturés palmitique (P) et stéarique (S) et l'acide azélaïque (A) se formant au cours du vieillissement du film d'huile. Classiquement, les rapports des aires P/S et A/P sont calculés et permettent d'identifier, par comparaison avec ces mêmes rapports connus pour les huiles de référence, l'huile utilisée, par exemple comme liant en peinture de chevalet, et d'évaluer leur vieillissement.

⁸ Microscope Digilab UMA 600, accumulation de 256 scans, résolution 4 cm⁻¹. Prélèvement posé sur une pastille de ZnS.
⁹ Interface de pyrolyse CDS Pyroprobe 1000/Interface 1500 adaptée à un chromatographe Hewlett Packard 6890, équipé d'une colonne DB-5HT 30 m × 0,25 mm × 0,1 µm et couplé à un spectromètre de masse à quadrupole Thermo Finnigan Automass II. 5 µL de TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium à 25 % dans du méthanol) ont été ajoutés à l'échantillon placé dans un tube en quartz, maintenu par de la laine de quartz. Pyrolyses effectuées à 600°C pendant 6 secondes. Interface de pyrolyse à 300°C. Conditions chromatographiques : 40°C (palier de 2 min), augmentation à 8°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, puis à 3°C.min⁻¹ jusqu'à 280°C (palier de 5 min). Flux d'hélium : 1 mL.min⁻¹. Split 10:1. Conditions de spectrométrie de masse : Énergie d'impact électronique : 70 eV. Gamme de m/z : 45-600. Temps de scan : 300 ms.

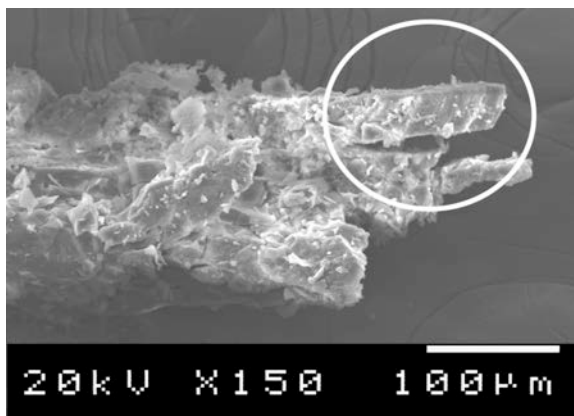
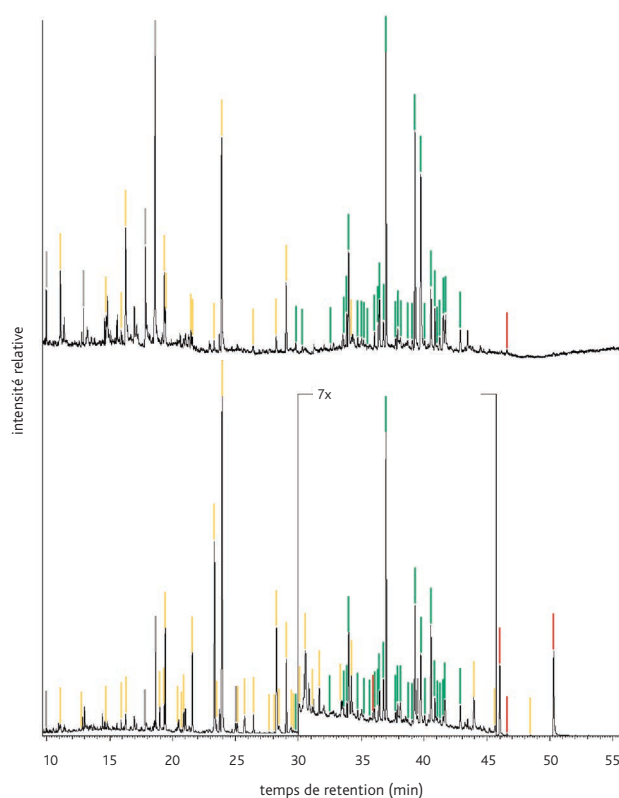


Fig. 5 Vue au microscope électronique à balayage d'un fragment du vernis du violon « Davidoff ».

Fig. 6 Pyrogrammes TIC du vernis du violon « Davidoff » (en haut) et de la tête de viole d'amour (en bas). Les composés identifiés comme terpéniques (tableau 2) sont marqués en vert, ceux identifiés comme acides gras (tableau 3) en jaune, et les autres biomarqueurs (tableau 4) identifiés en rouge. Les composés marqués en gris sont identifiés comme ne provenant pas des échantillons.



Pour le vernis du « Davidoff », les rapport P/S et A/P sont respectivement de 2.3 et 0.65. Ces valeurs sont intermédiaires entre celles connues pour les huiles de lin, d'œillette et de noix et ne permettent pas d'identifier plus précisément l'huile employée [18].

Le micro-prélèvement effectué en superficie du vernis du « Tua » révèle des particules rouges et d'autres, translucides, dispersées dans la matière organique (fig. 7). L'analyse en microspectrométrie IRTF permet de définir le vernis comme contenant une résine naturelle oxydée. Là encore, la présence d'huile ne peut être ni affirmée ni infirmée. Malgré la quantité infime de matière disponible (la masse de l'échantillon est très inférieure au milligramme), une analyse par Py-CPG/SM a été tentée. Le pyrogramme en courant d'ion total (Total Ion Current, TIC) montre que la limite de détection de la technique et du protocole utilisés est atteinte: le signal est mauvais, seuls les esters méthyliques des acides palmitique et stéarique sont détectés. Néanmoins, les données peuvent être retraitées en courant d'ions extraits (eXtracted Ions Current, XIC) pour mettre en évidence des molécules spécifiquement recherchées. Ainsi, quatre des biomarqueurs principaux d'une résine de *Pinaceae* ont pu être détectés (tableau 2).

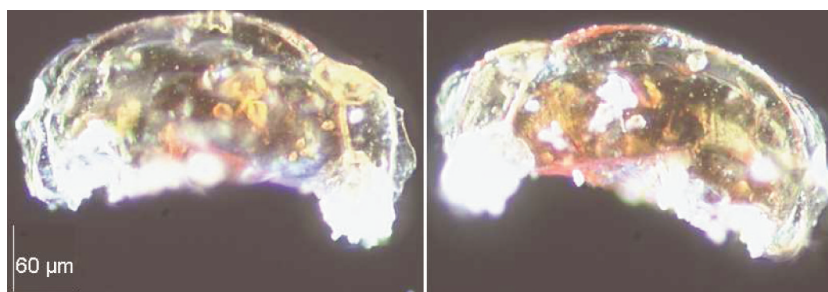


Fig. 7 Photographies au microscope des deux faces du prélèvement du vernis du violon « Tua ».

Temps de rétention (min)	Nom du composé	M _w	tête de viole	« Davidoff »	« Tua »	[15]	[16]	[17]
7.40	sylvestrène	136	•					
16.38	composé proche de l'élémicine	208		•				
17.1	composé proche de l'asarone	208		•				
17.99	composé proche de l'élémicine	208		•				
29.78	méthyl ester de l'acide laévopimarique (ou isomère)	316	•	•				
30.3	méthyl ester de l'acide laévopimarique (ou isomère)	316		•				
32.56	méthyl ester de l'acide déhydroabiétique (DHA) (ou isomère)	314	•	•		12		2a,b,d
33.58	diterpène non identifié		•	•				
33.83	méthyl ester de 6-déhydro-DHA	312	•	•	•	11		
33.99	méthyl ester de l'acide déhydroabiétique (DHA)	314	•	•	•	12		2a,b,d
34.71	méthyl ester de l'acide 7-méthoxy-1,4a-diméthyl ester de -1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene-1-carboxylique	302	•	•				
35.05	diterpène non identifié	312	•	•				
35.18	méthyl ester de l'acide abiétique (ou composé proche)	316	•	•		13		1a,b,d
35.51	diterpène non identifié	-	•	•				
36.05	diterpène non identifié	310	•	•		14 ?		
36.37	composé proche du méthyl ester de 6-déhydro-DHA	312	•	•		11		
36.44	diterpène non identifié	344	•	•	•	15 ?		
36.76	composé proche du méthyl ester de 6-déhydro-DHA coélué avec un diterpène non identifié	312+344	•	•		11		
36.97	méthyl ester de 6-déhydro-,7-méthoxy-DHA	342	•	•	•		lb	3d
37.72	composé proche du méthyl ester de 7-oxo-15-hydroxy-DHA	344	•	•		20	llg	4a
37.9	composé proche du méthyl ester de 15-hydroxy-DHA	330	•	•		30		5a
38.1	méthyl ester de 15-méthoxy-DHA	344	•	•		18		5d
38.73	diterpène non identifié	342	•					
39.05	coélution de deux diterpènes non identifiés	342+310	•					
39.28	méthyl ester de 5-méthyl-,6-déhydro-,7-méthoxy-DHA	356	•	•			lc	
39.74	méthyl ester de 7-oxo-DHA	328	•	•		21	la	3a,b
30.06	méthyl ester de 7-,15-diméthoxy-DHA	374	•					6d
30.54	méthyl ester de 6-déhydro-,7-,15-diméthoxy-DHA	372	•	•			llb	4d
30.86	isomère de méthyl ester de 6-déhydro-,7-,15-diméthoxy-DHA	372	•	•			llb	4d
31.05	composé proche du méthyl ester de 15-hydroxy-DHA	330	•			30		5a
31.21	méthyl ester de 6-déhydro-,7-méthoxy-,15-hydroxy-DHA	358	•	•			lla	
31.52	méthyl ester de 6-,15-didéhydro-,7-méthoxy-DHA	354	•	•			llf	
31.69	méthyl ester de 7-oxo-,15-déhydro-DHA	326	•	•			lld	
32.86	isomère de méthyl ester de 5-méthyl-,6-déhydro-,7-,15-diméthoxy-DHA	386	•	•			llc	

Tableau 2 **Composés terpéniques détectés par Py-CPG/SM. Les correspondances avec des composés identifiés dans trois précédentes publications sont indiquées dans les trois dernières colonnes.**

Temps de rétention (min)	Nom du composé	longueur de chaîne et nombre d'insaturations	M _w	tête de viole	« Davidoff »	« Tua »
5.00	glycérol triméthyl éther		134	•	•	
5.48	méthyl caproate	C6:0	130	•	•	
7.39	méthyl heptanoate	C7:0	144		•	
9.28	méthyl caprylate	C8:0	158	•	•	
11.07	méthyl nonanoate	C9:0	172	•	•	
12.77	méthyl caprate	C10:0	186	•	•	
14.74	diméthyl subérate	di-C8	202	•	•	
15.90	méthyl laurate	C12:0	214	•	•	
16.26	diméthyl azélate (A)	di-C9	216	•	•	
18.97	méthyl Z-11-tetradécénoate	C14:1	240	•		
19.33	isomère du méthyl myristate	C14:0	242	•	•	
19.41	méthyl myristate	C14:0	242	•	•	
20.43	méthyl pentadécanoate	C15:0	256	•		
20.74	méthyl pentadécanoate	C15:0	256	•		
20.90	méthyl pentadécanoate	C15:0	256	•		
21.47	méthyl pentadécanoate	C15:0	256		•	
21.56	isomère du méthyl pentadécanoate	C15:0	256	•	•	
23.31	méthyl palmitoléate	C16:1	268	•	•	•
23.45	isomère du méthyl palmitoléate	C16:1	268	•		
23.91	méthyl palmitate (P)	C16:0	270	•	•	•
24.71	acide gras non identifié		284	•		
25.01	acide gras non identifié		282	•		
25.21	acide gras non identifié		284	•		
25.74	acide gras non identifié		282	•		
26.41	méthyl margarate	C17:0	284	•	•	
28.08	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
28.27	méthyl oléate	C18:1	296	•	•	•
28.46	isomère du méthyl oléate	C18:1	296	•		
29.02	méthyl stéarate (S)	C18:0	298	•	•	
29.36	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
29.41	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
29.63	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
29.95	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
29.5	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
30.04	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
30.57	méthyl linoléate (ou isomère)	C18:2	294	•		
31.64	méthyl nonadécanoate (ou isomère)	C19:0	312	•		
33.4	méthyl eicosénoate	C20:1	324	•		
34.12	méthyl eicosanoate	C20:0	326	•		
43.97	méthyl tétracosanoate	C24:0	382	•		
45.62	méthyl pentacosanoate	C25:0	396	•		
48.45	méthyl hexacosanoate	C26:0	410	•		

Tableau 3 Acides gras détectés par Py-CPG/SM.

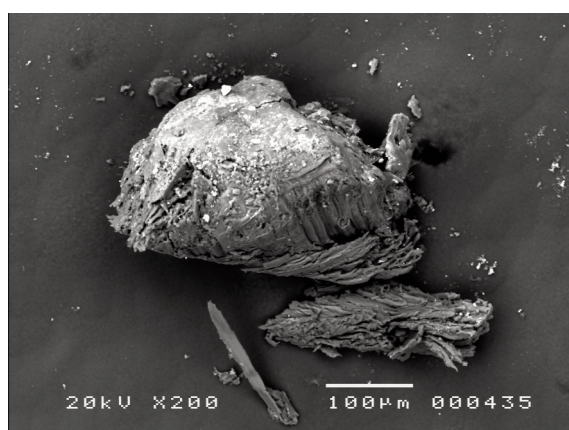


Fig. 8 **Vue au microscope électronique à balayage d'un fragment du vernis de la tête de viole d'amour.**

En ce qui concerne le vernis de la tête de viole d'amour, le micro-prélèvement a été effectué en une zone où le vernis était très lacunaire. Les limites du vernis subsistant sont pour cette raison estompées par l'usure (fig. 8). Il est néanmoins possible d'observer sur cette image MEB plusieurs couches de vernis, et d'évaluer à 20 µm environ l'épaisseur de la couche superficielle. D'autres images permettent de visualiser des particules minérales, dont certaines à l'interface avec le bois. Quelques analyses ponctuelles à la microsonde X montrent des signaux élevés de calcium et de soufre pour des particules à proximité de la surface du vernis. Il est cependant possible que ces particules ne soient pas incorporées au vernis d'origine, mais peut-être dues à une contamination ultérieure.

L'analyse de la matière organique a été effectuée par Py-CPG/SM selon le même protocole que celui décrit précédemment (voir fig. 6). Outre les biomarqueurs caractéristiques d'une résine de *Pinaceae* (voir le tableau 2), de nombreuses autres molécules sont détectées (voir les tableaux 3 et 4). Les esters méthyliques d'acides gras à longues chaînes, eicosanoïque (en C20), tétracosanoïque (en C24) et hexacosanoïque (en C26) sont caractéristiques de cires qui contiennent, par ailleurs, d'autres acides gras, dont les acides palmitique et stéarique [19]. Les deux dérivés du cholestérol détectés sont indicateurs d'une matière grasse animale. Les sources les plus importantes de squalène, molécule également détectée lors de cette analyse, sont les huiles de foie de poisson [19], mais d'autres produits, comme l'huile d'olive (aussi source de nombreux acides gras)[20] ou le sébum humain [21], en contiennent. Enfin, il semblerait qu'un produit d'oxydation de la L-proline soit détecté, et indicateur d'un matériau protéique.

De nombreux acides gras sont détectés et leur profil de concentration ne semble par correspondre à une huile siccatrice seule. D'autres sources potentielles d'acides gras ayant été identifiées

Temps de rétention (min)	Nom du composé	M _w	tête de viole	« Davidoff »	« Tua »
13	méthyl ester de 1-méthyl-5-oxo-L-Proline	157	•		
30.85	alcool à longue chaîne		•		
35.96	alcool à longue chaîne		•		
35.99	composé proche de l'ester eicosylique de l'acide oléique		•		
46	squalène (ou isomère)	410	•		
46.6	cholesta-3,5-diène	368	•	•	
50.3	3-méthoxy-,(3)-cholest-5-ène	400	•		
51.42	composé proche du cholestérol	400	•		

Tableau 4 **Autres biomarqueurs identifiés par Py-CPG/SM.**

Instrument	Date	Organique	Inorganique	Structure
Violon « Longuet »	1692		Pb, Fe	
Violon « Davidoff »	1708	– huile siccative – résine diterpénique (<i>Pinaceae</i>)	– Al, Si, Mg, Na – Pb, Fe	– couche sup. 30-40 µm – sous-couche protéique ?
Violon « Tua »	1708	– huile siccative ? – résine diterpénique (<i>Pinaceae</i>)	– Pb, Fe	Non résolue : seule la couche supérieure a été prélevée
Violon « Viotti »	1709		– Pb, Fe – Mn (table)	
Violon « Provigny »	1716		– Hg (tête), Pb – Fe, Mn : terre d'ombre (table)	
Violon « Sarasate »	1724	– huile (de lin) – résine diterpénique (<i>Larix decidua</i>)	– Hg : cinabre ou vermillon	Non résolue : échantillon trop petit
Tête de viole d'amour E.484	début XVIII ^e s.	– résine diterpénique (<i>Pinaceae</i>) – huile siccative ? – œuf ? – contamination sébum ?	– Ca,S : gypse – Al, Si, Mg, Na	– couche sup. 20 µm environ – sous-couche protéique ? – particules minérales

Tableau 5 Synthèse des résultats obtenus sur les sept instruments d'Antonio Stradivari étudiés.

lors de cette analyse (cires, matière grasse animale...), il n'est pas possible d'identifier une huile siccative, ni même de conclure sur la présence d'une telle huile. En effet, l'acide azélaïque (A) est détecté avec une intensité relativement faible, qui pourrait certes correspondre à une petite quantité d'huile siccative ancienne, mais aussi provenir du jaune d'œuf [18]. La contamination du vernis par des matières grasses de la peau, lors d'une manipulation, est également une hypothèse cohérente avec les composés non terpéniques détectés.

Synthèse et discussion

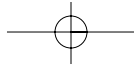
Une synthèse des résultats obtenus sur ces instruments d'Antonio Stradivari est proposée dans le tableau 5.

Divers éléments inorganiques ont été détectés sur les instruments étudiés. La variabilité des résultats sur cette matière inorganique peut se révéler relativement importante d'un instrument à l'autre, voire sur un même instrument.

Toute technique micro-analytique, qu'elle soit *in situ* ou sur micro-prélèvement, présente un caractère ponctuel, dont la représentativité doit être soigneusement prise en considération. Les multiples analyses par EDXRF permettent d'évaluer cette représentativité. Un large faisceau d'observations et de documentation est aussi rassemblé pour choisir la localisation d'un micro-prélèvement, tenant compte des retouches, traces de jeu et de restauration, afin qu'il soit le plus représentatif possible du vernis original, malgré ses dimensions minimales.

Pour les instruments sur lesquels une analyse de la matière organique de vernis a pu être effectuée, une résine de *Pinaceae* a été à chaque fois identifiée. Pour le « Sarasate », il a été possible d'affirmer qu'il s'agit de résine de *Larix decidua*, communément appelée de nos jours térébenthine de Venise. Bien que les protocoles expérimentaux employés auraient permis d'identifier d'autres résines diterpéniques (sandaraque, copal...) ou triterpéniques (mastic, élémis...), les biomarqueurs de telles résines n'ont pas été détectés. Il semblerait donc que les seules résines utilisées proviennent d'espèces de la famille des *Pinaceae*, comme la colophane et/ou la térébenthine de Venise. Une huile siccative a été détectée dans le vernis de deux instruments, probablement de lin pour le « Sarasate ». La présence d'huile siccative ne peut pas être écartée pour les vernis du « Tua » et de la tête de viole d'amour.

Les analyses organiques de ces deux derniers vernis illustrent par ailleurs la complexité de l'interprétation de ces résultats, complexité liée d'une part à la quantité de matière disponible dans



un micro-prélèvement par rapport à la sensibilité du protocole analytique (pour le « Tua ») et d'autre part au caractère global d'une analyse de vernis potentiellement multicouches (pour la tête de viole d'amour). Ainsi, la cire et les matières grasses animales détectées pourraient provenir d'un entretien, d'un nettoyage ou de manipulations de l'objet.

Conclusion et perspectives

L'étude, selon une même méthodologie, de sept instruments fabriqués par Antonio Stradivari a permis de recueillir un certain nombre d'informations portant sur la caractérisation chimique et structurale de leurs vernis. Si certains points communs ont pu être mis en évidence, les résultats des analyses effectuées semblent néanmoins montrer qu'il existe des différences entre les vernis de ces instruments. Il n'y aurait donc pas « un vernis des grands maîtres crémonais » ou « un vernis de Stradivari ». Il semble qu'il serait plus correct de concevoir, dans la mesure des connaissances actuelles, « un vernis par instrument ». Afin de mieux appréhender les variabilités dans la réalisation des vernis de ce facteur, un corpus plus important d'instruments doit être étudié, avec une contextualisation et une description satisfaisantes des instruments et des protocoles analytiques.

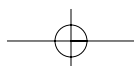
Plusieurs aspects de cette caractérisation chimique et structurale des vernis ne sont cependant toujours pas décrits. L'application de nouvelles techniques d'analyse à l'élucidation de ces aspects est en cours de développement au laboratoire du Musée de la musique. En particulier, l'utilisation du rayonnement infrarouge produit par effet synchrotron comme source d'un microspectromètre IRTF semble être une technique prometteuse pour cartographier avec une résolution de l'ordre de 5 à 10 µm les fonctions organiques et inorganiques d'une stratigraphie de vernis multicouches.

Collaboration et remerciements

Les examens et analyses sur le violon le « Viotti » ont été possibles grâce à la collaboration de la Royal Academy of Music de Londres, en la personne de Frances Palmer. Les analyses en microspectrométrie IRTF ont été effectuées au Centre de recherche et de restauration des musées de France, avec Anne-Solenn Le Hô. Bertrand Lavédrine, directeur du Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), a mis disposition les équipements de Py-CPG/SM et de MEB de son laboratoire. Les auteurs souhaitent remercier ces intervenants et leurs institutions.

Références bibliographiques

- [1] Michelman, Joseph, « Analysis of a varnish used by Stradivarius », *Journal of the Franklin Institute*, vol. 247, 1949, p. 569-571.
- [2] Condax, Louis M., « Violin varnishes created by two prominent authors, George Fry and Joseph Michelman; their comparison to the Old Masters », *Catgut Acoustical Society Newsletter*, n° 10, p. 7-11.
- [3] Fryxell, Robert E., « Did early makers use mineral additives in varnish? », *Catgut Acoustical Society Newsletter*, n° 41, 1984, p. 18-19.
- [4] Sacconi, Simone Fernando, *I Segreti di Stradivari*, Cremona, Libreria del convegno, 1972.
- [5] Tove, Per Arne, Sigurd, Dag, Petersson, Sture, « Ion backscattering and X-ray investigations of violin varnish and wood », *Nuclear Instruments & Methods*, vol. 168, 1980, p. 441-446.
- [6] Barlow, Claire Y., Edwards, Peter P., Millward, G. Robert, Raphael, Ralph A., et Rubio, David J., « Wood treatment used in Cremonese instruments », *Nature*, vol. 332, n° 24, 1988, p. 313.
- [7] Meyer, Friedrich, « Surface Coatings of Stringed Musical Instruments as Represented in Historical Sources and in Chemical Analysis », in Actes du colloque *Dartington Violin Conference*, Dartington, 1995, p. 29-42.
- [8] Von Bohlen, Alex, « Multielement microanalysis and pattern characterisation of historical violin varnishes », *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol. 17, n° 2, 1999, p. 177-187.
- [9] Échard, Jean-Philippe, « La vie des vernis, analyses chimiques et caractérisation », in Actes de la journée d'étude du 17 juin 2006 « Les vernis de violon », Cité de la musique, Paris, p. 69-81.
- [10] Gettens, Rutherford J., Feller, Robert L., Chase, W.T., « Vermilion and Cinnabar », in *Artists' Pigments*, Roy, Ashok (sous la dir. de), vol. 2, Washington DC, National Gallery of Art, 1993, p. 159-182.
- [11] Échard, Jean-Philippe, « In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins », *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, 2004, p. 1663-1667.



- [12] Échard, Jean-Philippe, Benoit, Christine, Peris-Vicente, Juan, Malecki, Valérie, Gimeno-Adelantado, J.V., Vaiedelich, Stéphane, « Gas chromatography-mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient italian lutes and violin », *Analytica Chimica Acta*, vol. 584, n° 1, 2007, p. 172-180.
- [13] Cartoni, Giampaolo, Russo, Mario Vincenzo, Spinelli, Francesca, Talarico, Fabio, « Characterisation of fresh and aged terpenic resins by micro-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI-XVII centuries paintings », *Annali di Chimica*, Rome, vol. 93, 2003, p. 849-861.
- [14] Derrick, Michele R., Stulik, Dusan, Landry, James M., *Infrared spectroscopy in conservation science*, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 1999.
- [15] Scalalone, Dominique, Lazzari, Massimo, Chiantore, Oscar, « Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 64, 2002, p. 345-361.
- [16] Pastorova, Ivana, Van der Berg, Klaas Jan, Boon, Jaap J., Verhoeven, J.W., « Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 43, 1997, p. 41-57.
- [17] Van der Berg, Klaas Jan, Boon, Jaap J., Pastorova, Ivana, Spetter, Leo F. M., « Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings », *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 35, 2000, p. 512-533.
- [18] Cappitelli, Francesca, Learner, Tom, Chiantore, Oscar, « An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, 2002, p. 339-348.
- [19] Mills, John S., White, Raymond, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, 2^e éd., Oxford, Butterworth & Co, 1994.
- [20] Murkovic, Michael, Lechner, Sonja, Pietzka, Ariane, Bratacos, Michael, Katzogiannos, Evangellos, « Analysis of minor components in olive oil », *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, vol. 61, n° 1-2, 2004, p. 155-160.
- [21] Saint-Léger, Dominique, « Fonction sébacée normale ou pathologique. Des recherches au milieu du gué ? », *Pathologie Biologie*, vol. 51, n° 5, 2003, p. 275-278.

Apparence finale d'un érable ondé verni : rugosité des interfaces

Jean-Philippe Échard, Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Cité de la musique, Paris

Françoise Viénot, Centre de recherche sur la conservation des collections, Paris

Adrien Bak, Institut d'optique Graduate School, Orsay
Centre de recherche sur la conservation des collections, Paris

Jean-Jacques Ezrati, Centre de recherche et de restauration des musées de France, Paris

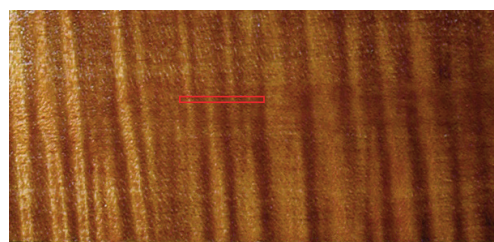
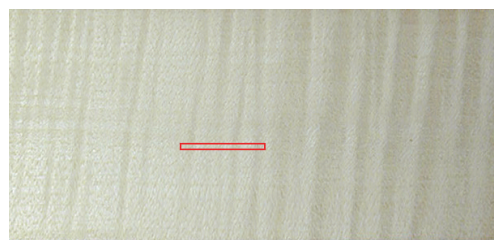
Le vernis de lutherie produit des effets spectaculaires sur les bois qu'il recouvre, tels qu'un brillant éclatant et une coloration contrastée. Or, à l'état brut, le bois présente une structure anisotrope et hétérogène. La caractérisation morphologique de l'aspect visuel d'un bois se fonde sur la texture, le motif, le grain, tous attributs qui résultent de sa structure anatomique tridimensionnelle (fibres, cellules, rayons...) et de l'orientation du plan de coupe par rapport à celle-ci. Ainsi, le motif ondé du bois d'érable sycomore *Acer pseudoplatanus* L., espèce utilisée massivement pour réaliser les dos, éclisses et manches des instruments de la famille du violon, est dû à de légères variations de la direction des fibres du bois par rapport à la direction longitudinale de croissance de l'arbre [1]. Des simulations graphiques de l'aspect de surface de pièces de padauk d'Afrique, de noyer d'Amérique et d'érable ondé, ont pu être réalisées à partir de la pré-connaissance de leurs structures [2].

La finition du bois dépend aussi du traitement abrasif. L'observation de la surface de pièces d'érable et d'érable plane *Acer platanoïdes* L. par microscopie électronique après finition avec différents outils a montré la variété des états de surface obtenus, à l'échelle cellulaire [3]. Enfin, le motif du bois brut semble modifié voire magnifié par le vernis, en particulier les ondes de l'érable [4].

L'étude présentée ici vise à étudier les liens éventuels entre l'apparence finale d'un érable ondé verni et la rugosité de ses interfaces bois/vernis et vernis/air et, s'il nous est possible, de corréler la figure des ondes caractéristiques de ce bois à une grandeur optique ou topographique. Pour cela, nous avons effectué des mesures du coefficient de luminance énergétique bidirectionnel (BRDF) qui décrit dans quelles directions et en quelle quantité la lumière est diffusée dans l'espace, et des relevés microtopographiques sans contact.

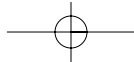
Méthodes

Une pièce rectangulaire d'érable sycomore (*Acer pseudoplatanus* L.) ondé (approximativement 14 × 6 cm) a été soigneusement sciée en deux moitiés dans l'épaisseur (coupe radiale). Les surfaces qui se font face ont été ratisées d'une manière similaire à ce que ferait un luthier. (La finition des surfaces a été effectuée avec un ratissoir, à la manière de certains luthiers pour préparer le bois.) Une des deux faces a été recouverte d'un film de vernis à la gomme laque (réalisé par dissolution de gomme laque dans de l'alcool). L'autre face est restée à l'état brut (fig. 1).



5 cm

Fig. 1 Localisation des éléments de surface examinés sur les faces brute et vernie des éprouvettes d'érable ondé.



Sur chacune de ces deux faces, nous avons collecté une succession de mesures de BRDF, pour une incidence de 45° , sur un trajet de 25 mm transversal par rapport aux ondes, par pas de 0,5 mm, puis examiné des coupes dans le plan spéculaire de la BRDF¹.

Sur les mêmes éprouvettes, nous avons effectué le relevé microtopographique des interfaces bois/vernis et vernis/air par microscopie confocale².

Résultats

Les mesures de BRDF peuvent être rapprochées de l'apparence finale plus ou moins lustrée de ces surfaces.

La surface de bois non verni présente une BRDF typique d'une surface anisotrope – le lobe de diffusion étant fortement asymétrique – et satinée, la lumière réfléchie étant présente dans tout l'hémisphère et le large lobe de diffusion pointant au-delà de la direction spéculaire.

Le long du trajet analysé, la BRDF dans le plan spéculaire alterne entre deux profils génériques qui se croisent à deux angles de réflexion (fig. 2). Ceci pourrait expliquer le basculement des effets de brillant selon la géométrie de l'observation.

En effet, si une source de lumière est bien positionnée au-dessus de l'éprouvette de bois, l'examen visuel donne lieu à une succession d'éléments alternativement luisants et sombres (plus ou moins lustrés) dans le sens transversal, à l'origine du motif quasi périodique observé. Bien plus, un examen binoculaire permet d'obtenir deux prises de vue simultanées de la surface. Si les deux yeux sont situés dans un plan perpendiculaire aux ondes, l'un collecte localement un gradient de luminance tandis que l'autre collecte un gradient légèrement différent, voire inverse. En appariant les deux vues, le système visuel intègre leurs différences, recréant l'apparence de vagues profondes tant recherchée par les luthiers [4, 5].

¹ Équipement EZ.contrast®ELDIM, déclinaison $[-80^\circ; +80^\circ]$, azimuth $[0; 360^\circ]$, pas de mesure 0.4° , ajustement automatique de la sensibilité du détecteur.

² Station de micromesures CHR150®STIL à microscopie confocale à codage chromatique à champ étendu. Crayon optique de $300 \mu\text{m}$. Élément de surface mesuré de $19,8 \times 0,55 \text{ mm}$, couvrant environ quatre ondulations.

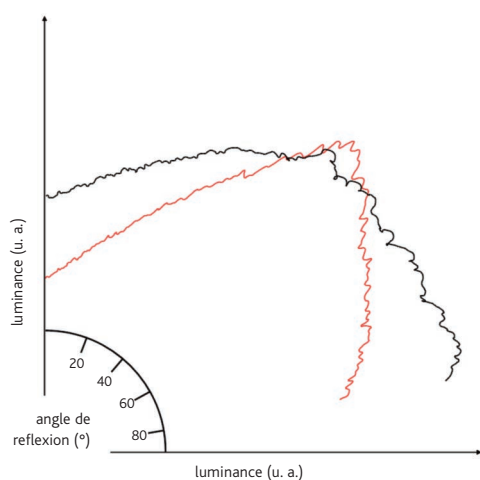
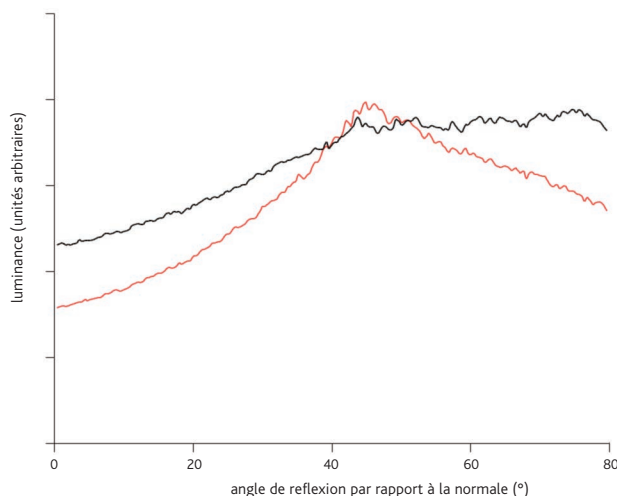
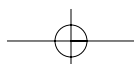


Fig. 2 Profils génériques de BRDF obtenus en deux points distincts de l'éprouvette en bois brut. Coupe dans le plan spéculaire. Incidence 45° . Tracés linéaires et polaires.



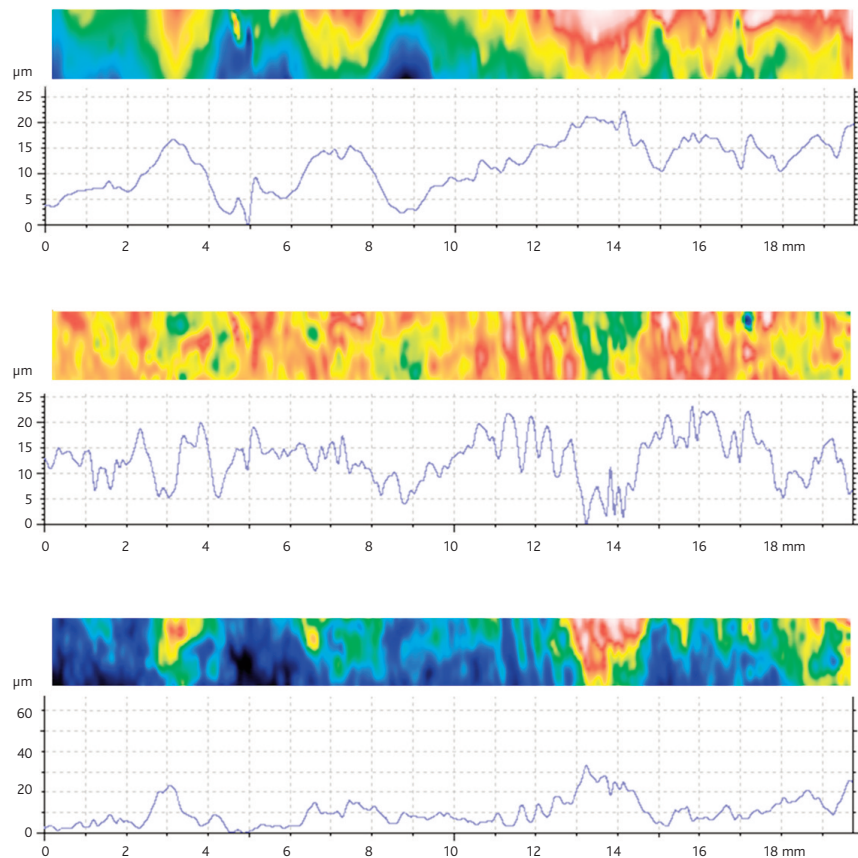


Fig. 3 **Cartes d'altitude en fausses couleurs d'une surface d'érable ondé verni et profils à mi-largeur. Interfaces vernis/air (en haut), bois/verniss (au milieu) et estimation de l'épaisseur du verniss évaluée pour un indice de réfraction fixé à 1,512 (en bas). Les tracés ont été filtrés pour conserver les basses fréquences (taille du filtre : 0,25 × 0,25 mm).**

La surface de bois verniss présente, quant à elle, une BRDF typique d'une surface lisse, avec un très fort pic spéculaire. Les variations de l'intensité du pic spéculaire le long du trajet analysé sont probablement dues à des irrégularités à la surface du verniss.

Les mesures par microscopie confocale sur un élément de surface du bois verniss ont permis d'accéder simultanément à la microtopographie des interfaces verniss/air et bois/verniss (fig. 3).

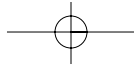
L'interface verniss/air est peu rugueuse (indice de rugosité $R_a = 0.406 \mu\text{m}$) contrairement à l'interface verniss/bois ($R_a = 1.21 \mu\text{m}$). Sur les deux interfaces, on voit se dégager environ quatre larges ondulations, approximativement parallèles aux ondes observées visuellement.

Les mesures d'altitude des deux interfaces permettent aussi d'accéder à une estimation de l'épaisseur du film de verniss. Les surépaisseurs de verniss coïncident souvent avec des creux de l'interface bois/verniss.

Conclusion

Deux techniques optiques non destructives et sans contact ont été utilisées. Les mesures de la BRDF montrent que ses variations reprennent le motif ondé et lustré du bois brut. Par ailleurs, les topographies des interfaces verniss/air et bois/verniss ainsi que l'épaisseur du verniss ont pu être évaluées par microscopie confocale. Le lissage par le verniss est mesuré. Au stade actuel des mesures, il est possible d'envisager que le verniss garde la mémoire de certains accidents de rugosité du bois. L'alternance de raies opaques et transparentes pourrait s'expliquer par l'accumulation du verniss dans les anfractuosités du bois.

Cette première étude optique sur les ondes de l'érable ondé semble mettre en évidence un lien entre la rugosité des interfaces, le rôle du verniss et l'apparence finale d'un érable ondé.

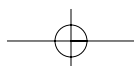
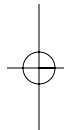
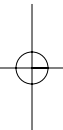


Remerciements

Une première version de ce travail, sur l'exploration de la BRDF, a fait l'objet d'une présentation par F. Viénot, A. Bak, J.-P. Échard, au CIE Symposium on Visual Appearance, 19-20 octobre 2006, Paris [6]. Les éprouvettes ont été préparées par Stéphane Vaiedelich que nous remercions.

Références bibliographiques

- [1] Bucur, Voichita, « La structure anatomique du bois d'érable ondé », *Revue Forestière Française*, vol. XLIV, numéro spécial, 1992, p. 3-8.
- [2] Marschner, Stephen R., Westin, Stephen H., Arbre, Adam, et Moon, Jonathan T., « Measuring and modeling the appearance of finished wood », *ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH Proceedings)*, 2005, p. 727-734.
- [3] Barlow, Claire Y., et Woodhouse, J., « Microscopy of wood finishes », *Journal of the Catgut Acoustical Society*, vol. 1, n° 1, 1988, p. 1-15.
- [4] Padding, Koen, « An attempt at explaining the illusory aspects of classical violin varnishes », *British violin making association newsletter*, n° 33, 2003.
- [5] Julesz, Bela, « Global stereopsis: Cooperative phenomena in stereoscopic depth perception », in *Handbook of sensory physiology VIII: Perception*, Held, R., Leibowitz, H.W., et Teuber, H. (sous la dir. de), Berlin, Springer-Verlag, 1978, p. 215-256.
- [6] Viénot, Françoise, Bak, Adrien, et Échard, Jean-Philippe, « The peculiar BRDFs of flamed maple », in *Proceedings of the CIE Expert Symposium on Visual Appearance*, Paris, CIE Publication, vol. x032, 2007, p. 230-234.



Une base de données de recettes de vernis anciens

Valérie Malecki, Médiathèque de la Cité de la musique, Paris

Jean-Philippe Échard, Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Cité de la musique, Paris

Dans le cadre des études sur les vernis de lutherie menées par le Musée de la musique, une recherche bibliographique sur les sources écrites anciennes et originales a été entreprise. Elle a pour but de recenser des recettes de vernis afin d'en relever, dans un premier temps, les ingrédients. L'intégration de ces recettes dans une base de données permet de les classer par type de vernis, de mener des recherches et d'effectuer des statistiques.

Jusqu'à présent, les sources écrites recensées ont été éditées principalement en France et en Italie entre le ^{xiv}^e et le ^{xviii}^e siècle. Ce choix est en corrélation avec les instruments étudiés par le Laboratoire du Musée de la musique. À ce jour, 368 recettes issues de dix-huit sources ont été répertoriées [1].

Chaque fiche de la base de données correspond à une recette dans laquelle sont indiqués les informations bibliographiques, le traitement par familles d'ingrédients et la citation dans sa langue originale (fig. 1). Les informations bibliographiques détaillent le titre, l'auteur, le lieu et la date d'édition, les sources citées par l'auteur ainsi que la localisation de la source. Le traitement par familles d'ingrédients permet de classer chaque ingrédient cité dans la recette parmi les catégories suivantes : alcool, huile, résines et gommes, autres organiques. Les recettes sont restituées dans leur langue originale afin d'éviter toutes les imprécisions et confusions dues à des traductions. En revanche, si une source a fait l'objet d'une traduction et est devenue, à ce titre, une référence, alors considérée comme une source à part entière, elle est exploitée comme telle [2].

Le traitement des recettes repose sur trois étapes : identifier les ingrédients, déterminer leurs origines botaniques et/ou chimiques et les répartir par familles d'ingrédients. Les problèmes d'identification sont liés à la différence de dénominations selon les langues, les zones géographiques et les époques. Un ingrédient peut porter plusieurs noms et un même nom peut désigner plusieurs produits.

Pour les Violons & autres Instrumens de Musique

Mettez dans une pinte d'esprit-de-vin, quatre onces de sandaraque, deux onces de gomme laque en grains, deux onces de mastic en larmes, une once de gomme élémi; on fait fondre ces gommes à petit feu, & quand elles ont subi quelques bouillons, on y incorpore deux onces de térébenthine.

Un instrument fait pour être souvent manié, exige un Vernis dur; en conséquence on y met une légère dose de gomme laque en grains, car une plus grande quantité le rendroit farineux. On y met moins de térébenthine; elle se chauffe dans les mains; la gomme élémi la fait durcir, & supplée à la térébenthine dont la dose est moindre.

Fig. 1 Une recette extraite de *L'art du peintre... de Watin (1755)*, et sa fiche dans la base de données.

Auteur(s) Watin																															
Titre L'art du peintre doreur, vernisseur, ouvrage utile aux artistes & aux amateurs qui veulent entreprendre de peindre, dorer et vernir toutes sortes de sujets en bâtiments, meubles, bijoux, équipages, etc. Nouv. ed, revue et corrigée et considérablement augm.																															
Source citée par l'auteur																															
Volume	Numéro																														
Page(s) 230																															
Editeur L. Laget (reprod. en fac-sim de l'éd. 1755)																															
Date publication recette 1755. Xviii	Lieu publication recette Paris France																														
Date publication ouvrage 1975	Lieu d'édition de la source Paris																														
Localisation de l'ouvrage Doc. musée	Référence de l'ouvrage 8° L 1008																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Résines et gommes</th> <th>Autres organiques</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> alcool</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> mono-solvants</td> <td><input type="checkbox"/> cires</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Huiles</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> mono-mélange</td> <td><input type="checkbox"/> protéines</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> siccative</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> diterpènes</td> <td><input type="checkbox"/> essence minérale</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> non-siccative</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> triterpènes</td> <td><input type="checkbox"/> hydrocarbure lourd</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> animale</td> <td><input type="checkbox"/> fossiles</td> <td><input type="checkbox"/> colorants</td> </tr> <tr> <td></td> <td><input checked="" type="checkbox"/> insectes</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td><input type="checkbox"/> gommes-résines</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td><input type="checkbox"/> gommes et polysaccharides</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td><input type="checkbox"/> balsamiques</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Résines et gommes	Autres organiques	<input checked="" type="checkbox"/> alcool	<input checked="" type="checkbox"/> mono-solvants	<input type="checkbox"/> cires	<input checked="" type="checkbox"/> Huiles	<input checked="" type="checkbox"/> mono-mélange	<input type="checkbox"/> protéines	<input type="checkbox"/> siccative	<input checked="" type="checkbox"/> diterpènes	<input type="checkbox"/> essence minérale	<input type="checkbox"/> non-siccative	<input checked="" type="checkbox"/> triterpènes	<input type="checkbox"/> hydrocarbure lourd	<input type="checkbox"/> animale	<input type="checkbox"/> fossiles	<input type="checkbox"/> colorants		<input checked="" type="checkbox"/> insectes			<input type="checkbox"/> gommes-résines			<input type="checkbox"/> gommes et polysaccharides			<input type="checkbox"/> balsamiques	
	Résines et gommes	Autres organiques																													
<input checked="" type="checkbox"/> alcool	<input checked="" type="checkbox"/> mono-solvants	<input type="checkbox"/> cires																													
<input checked="" type="checkbox"/> Huiles	<input checked="" type="checkbox"/> mono-mélange	<input type="checkbox"/> protéines																													
<input type="checkbox"/> siccative	<input checked="" type="checkbox"/> diterpènes	<input type="checkbox"/> essence minérale																													
<input type="checkbox"/> non-siccative	<input checked="" type="checkbox"/> triterpènes	<input type="checkbox"/> hydrocarbure lourd																													
<input type="checkbox"/> animale	<input type="checkbox"/> fossiles	<input type="checkbox"/> colorants																													
	<input checked="" type="checkbox"/> insectes																														
	<input type="checkbox"/> gommes-résines																														
	<input type="checkbox"/> gommes et polysaccharides																														
	<input type="checkbox"/> balsamiques																														
Note Instruments de musique, violons																															
Citation de la recette Pour les Violons & autres Instrumens de Musique																															
<p>Mettez dans une pinte d'esprit-de-vin, quatre onces de sandaraque, deux onces de gomme laque en grains, deux onces de mastic en larmes, une once de gomme élémi; on fait fondre ces gommes à petit feu, & quand elles ont subi quelques bouillons, on y incorpore deux onces de térébenthine.</p> <p>Un instrument fait pour être souvent manié, exige un Vernis dur; en conséquence on y met une légère dose de gomme laque en grains, car une plus grande quantité le rendroit farineux. On y met moins de térébenthine; elle se chauffe dans les mains; la gomme élémi la fait durcir, & supplée à la térébenthine dont la dose est moindre.</p>																															

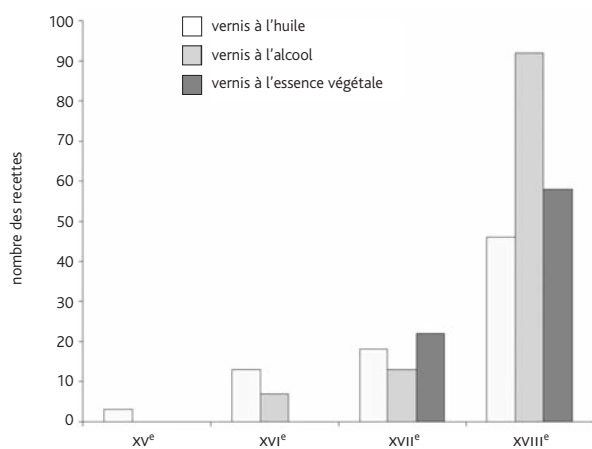


Fig. 2 **Évolution des recettes de vernis à l'huile, à l'alcool et à l'essence végétale entre le xv^e et le xviii^e siècle. Cet exemple ne s'appuie que sur quelques sources et ne peut donc pas être entendu comme une vue générale de l'évolution de l'utilisation de ces vernis.**

Si la base de données est un outil de recherche qui permet de croiser différents critères (association d'une huile et d'une résine diterpénique au xviii^e siècle, par exemple), elle offre aussi la possibilité de réaliser des statistiques (fig. 2).

La mise en ligne de la base de données sur le site internet de la Cité de la musique, au sein du portail de la Médiathèque, est prévue courant 2008 et s'adressera, entre autres, aux acteurs professionnels, chercheurs, étudiants de la facture instrumentale, de la conservation-restauration, de l'histoire de l'art et des techniques.

Évolutif et contributif, cet outil de recherche, voué à une meilleure connaissance des pratiques de vernissage à travers les âges, permettra à la fois de compiler des sources anciennes difficiles d'accès dans leur langue d'origine et d'effectuer des recherches combinant plusieurs critères (noms d'ingrédients, origine géographique, période historique). À cet effet, un thésaurus des ingrédients¹ rencontrés dans les recettes est en cours d'élaboration.

¹ Répertoire hiérarchisé des noms des ingrédients accompagnés de leurs formes équivalentes (selon les langues et les orthographe).

Références bibliographiques

[1] Malecki, Valérie, « Les recettes anciennes : sources bibliographiques originales », in Actes de la journée d'étude « Les vernis de violon », 17 juin 2006, Cité de la musique, p. 4-11.
(http://www.cite-musique.fr/francais/musee/actu_recherche/verniss_violon.htm)

[2] Bonanni, Filippo, *Traité des vernis* [...], Paris, L. d'Houry, 1723, trad. de *Tratatto sopra la vernice* [...], Rome, 1720.

Influence de la sueur sur le bois et le vernis de violons anciens : premiers résultats

Johanna Muller

Institut de chimie et matériaux de Paris Est, Centre d'études de chimie métallurgique, Vitry-sur-Seine

Jean-Philippe Échard, Sandie Le Conte, Stéphane Vaiedelich

Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Cité de la musique, Paris

De précédentes études menées au laboratoire du Musée de la musique ont permis d'émettre l'hypothèse que certains éléments caractéristiques de la sueur peuvent être détectés dans les zones de l'instrument les plus exposées à la sueur du musicien [1].

La sueur est une solution aqueuse d'urée, d'acide lactique et d'ions, principalement de sodium, de chlore et de potassium [2, 3].

L'objectif de cette recherche a été de déterminer dans quelle mesure la sueur du musicien interagit avec le bois ou le vernis d'un violon.

Les essais de cette étude ont été réalisés par fluorescence X¹, méthode très largement utilisée dans le domaine du patrimoine puisqu'elle est non destructive [4]. Dans les conditions expérimentales de l'étude, le chlore et le potassium sont utilisés comme « marqueurs » des résidus de sueur sur ou dans la matière des instruments (le sodium n'est pas détectable).

Une trace de sels cristallisés que garde le vernis d'un violon de la maison Caressa et Français (Paris, 1904, coll. Musée de la musique, E.2003.4.1) a été cartographiée par fluorescence X, illustrant la validité du protocole expérimental et du choix des marqueurs (fig. 1).

1 Spectromètre EDXRF in situ Artax (Intax, Berlin), 40kV, 560 mA, 220 s (live time).

2 Microscope Électronique à Balayage JEOL 5410LV, sous faible vide (15 Pa), sans métallisation.

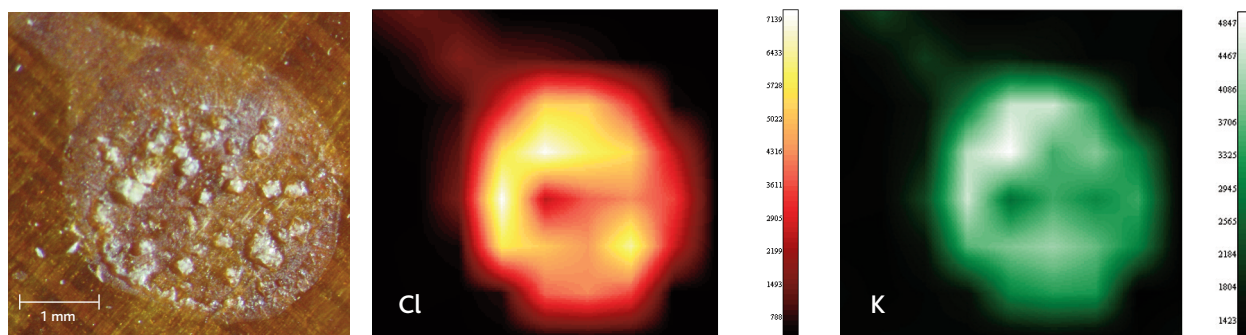


Fig. 1 Cartographie du chlore et du potassium de la sueur détectés par fluorescence X sur un violon de la maison Caressa et Français (Paris, 1904, coll. Musée de la musique, E.2003.4.1).

Les variations des signaux de fluorescence X du chlore et du potassium sur la table d'harmonie du violon « Provigny » d'Antonio Stradivari (Crémone, 1716, coll. Musée de la musique, E.1730.1) ont été enregistrées sur une ligne comptant 47 points d'analyse. Cette ligne parcourt deux zones où le vernis est très usé, situées de part et d'autre du cordier, sous lequel le vernis semble plus préservé (fig. 2a). Les signaux des éléments marqueurs de la sueur, notamment celui du chlore, sont particulièrement plus élevés dans les zones de vernis usé, alors qu'ils sont négligeables sous le cordier (fig. 2b). Une courbe de calibration de la technique utilisée dans ces conditions expérimentales particulières a été réalisée. On a pu ainsi estimer, à partir du signal de chlore mesuré, la concentration de sels minéraux par unité de surface déposés par la sueur dans la table d'harmonie.

Le rôle protecteur du vernis, visant à protéger le bois de l'action de l'humidité et de la sueur, est ici illustré. En effet, là où le vernis est (quasiment) absent, la sueur a pénétré le bois de la table, y déposant des sels minéraux. Une hypothèse complémentaire serait d'avancer que la sueur contribue à dégrader chimiquement le vernis, en conjonction avec l'action mécanique d'usure ou d'abrasion.

Des essais ont été initiés sur des échantillons modèles, observés ensuite au MEB², semblant confirmer cette hypothèse. La modélisation de l'influence de la sueur sera poursuivie dans une étude future.



Fig. 2a Localisation de la ligne de points d'analyse sur le violon « Provigny » d'Antonio Stradivari (Crémone, 1716, coll. Musée de la musique, E.1730.1)

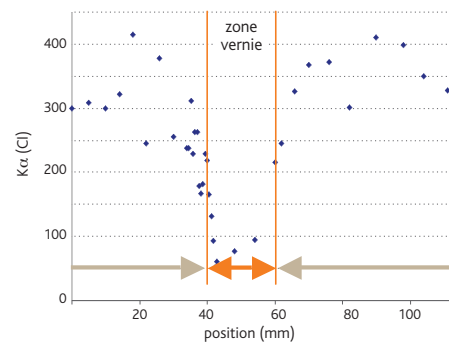


Fig. 2b Intensité du signal du chlore en fonction de la position du point d'analyse sur le violon « Provigny ».

Références bibliographiques

- [1] Échard, J.-P., « In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins », *Spectrochimica Acta Part B*, 59, 2004, p. 1663-1667
- [2] Robinson, S., et Robinson, A.H., « Chemical composition of sweat », *American Physiological Review*, 34, 1954, p. 202-220.
- [3] Cohn, J. R., et Emmett, E.A., « The excretion of trace metals in human sweat », *Annals of Clinical and Laboratory Science*, 8 (4), 1978, p. 270-275.
- [4] Jens Bartoll, A.U., Püschner, K. et Stege, H., « Micro-XRF investigations of chlorine-containing wood preservatives in art objects », *Studies in Conservation*, 48, 2002, p. 195-202.

THE PECULIAR BRDFs OF FLAMED MAPLE

VIÉNOT Françoise^a, BAK Adrien^b, ECHARD Jean-Philippe^c

^aMuséum National d'Histoire Naturelle, CRCDG, Paris ; ^bEcole Supérieure d'Optique, Orsay ;
^cMusée de la Musique, Paris

ABSTRACT

We have examined a series of BRDFs recorded across the raw surface of a piece of flamed maple and across the facing varnished surface. On the raw piece, we have shown that the wavy pattern of light appearing at the wood surface originates from an organised pattern of reflected light variation. On the varnished surface, the specular peak is so prominent that it makes difficult to retrieve the pattern typical of shininess.

Keywords: BRDF, varnish, gloss, wood microstructure

1. INTRODUCTION

The value of a violin masterpiece is greatly enhanced when its back shows a wavy pattern. Such an undulating pattern originates from the structure of the piece of wood.

Among other species, maple wood is susceptible to exhibit wavy patterns. The wood is then named "flamed maple". These figures originate, in some cases, during the cambial cellular division process producing wood (xylem) to the inside of the cambium layer. Under "normal" condition cambial activity produces cells whose orientation at maturity will be parallel to the long axis of the main trunk or branch in which the wood is formed, resulting in a "normal" looking piece of wood in terms of grain and figure. Texture may or may not be smooth, rough or somewhere in between. The cambium will sometimes divide to produce wood cells whose orientations are random and at angles that are not parallel with the main longitudinal axis. The resulting figure visible when the log is cut longitudinally is often spectacular (flame figure, bird's eye, curly, spiral etc.). In the case of the maple wood that possesses a "flame" figure, furthermore, groups of these wood cells will have the same orientation,

but these will differ from neighbouring groups of wood cells (Fahn, 1974).

The wavy shininess can be traced to the bi-directional reflectance distribution function (BRDF) of the surface. The BRDF of a material describes how light is scattered at the surface. It is defined as the quotient of the radiance of the surface element in a given direction by the irradiance on the medium for a directional incident radiation (CIE, 1987, ILV: note of 845-04-70). When obtained on the full hemisphere, it totally characterises the relatively complex reflectance of real surfaces. Little is known about the BRDF of wood. Marschner et al. (2005) made a few measurements of spatially varying BRDF on samples of finished hardwoods. They elegantly hypothesized that wood behaves as a solid block of dielectric filled with near-parallel air tubes and that the highlight in wood emerges as a cone. They successfully ended with a simplified anisotropic shading model for wood. Surprisingly, they predicted that the distinctive anisotropy of wood would be more prominent in finished wood, which is opposite to what we observe.

Although anisotropy is built-in from wood structure, the microstructure is complex.

Further, to help the violin-maker or restorer, it is necessary to trace the parameters responsible for the change of appearance when a planed and sanded flat wood surface is varnished.

Here, we examine the BRDF of the flamed maple.

2. METHODS

A piece of flamed maple was carefully sawn in two halves and the surfaces that face each other, i.e. on the inner face of each slice, scraped to obtain a smoother surface. The inner face of one slice was left raw. The inner face of the other slice was varnished with a shellac spirit varnish (an alcoholic solution of shellac, a natural resin) (Fig. 1).

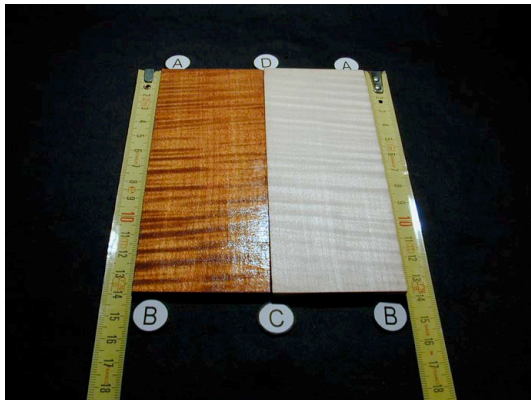


Figure 1. Two halves, facing each other, of a piece of flamed maple. One of the halves (on the left of the picture) has been varnished.

We measured the BRDF on the inner face of each slice. We used the equipment EZ-Contrast from ELDIM that provides an analogue of the BRDF through a Fourier optics component. The measurement was obtained on a 0,3 mm diameter surface element. The incident beam was at $\theta_i = -45^\circ$ and $\varphi_i = -180^\circ$. We obtained a $[-80^\circ, +80^\circ]$ full BRDF in one shot. The output is in luminance units.

Given the wave network appearing on the pieces of wood, we chose to make a series of measurements along the direction orthogonal to the main waves, at co-located positions of the two pieces. We moved each sample along the so-defined direction, in order to record measurements at 0,5 mm steps over a 25 mm range (Fig. 2). Each measurement was repeated twice and averaged.

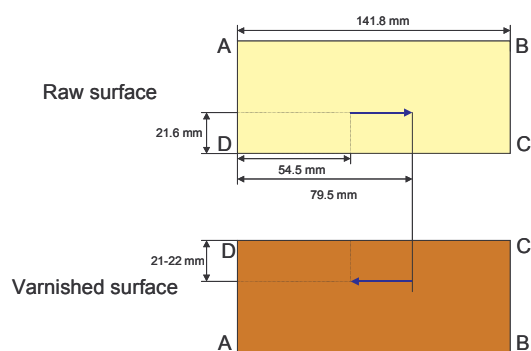


Figure 2. Localisation of the measured areas on facing inner wood surfaces. Measurements of BRDF were taken every 0,5 mm along the arrows at co-located positions.

Ultimately, only data in the specular plane were analysed (Fig. 3).

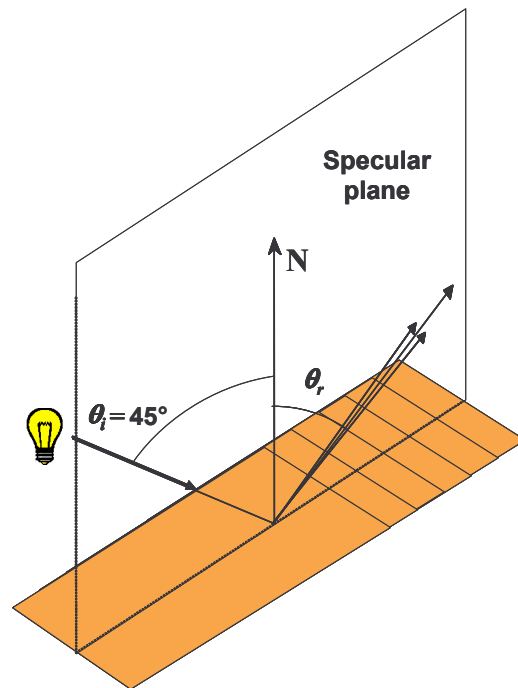


Figure 3. Geometry of the series of BRDF measurements at sequential positions.

RESULTS

Raw surface

BRDFs are typical of semi-matte surfaces, with a wide diffusion lobe peaking away from the specular direction (Obein et al., 2004). Some light is reflected in the full hemisphere as expected for a light colour material.

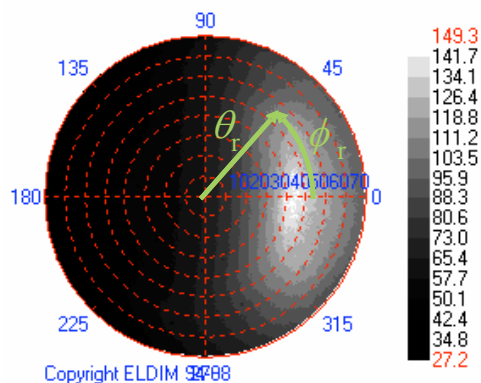


Figure 4. BRDF plot obtained using EZ.contrast®, ELDIM. Example for the raw wood surface illuminated at $\theta_i = 45^\circ$, $\varphi_i = 180^\circ$. Reflection angle scales θ_r and φ_r as indicated.

BRDF also shows peculiar pattern of anisotropic surfaces (Fig. 4). The diffusion lobe is highly asymmetric, with the reflected light maximally distributed in a half-moon like volume at $\theta_r > 45^\circ$ and much less light reflected at smaller θ_r .

Finally, BRDF depends upon the spatial location of the measured area. We examined BRDF sections in the specular plane ($\phi_r = 0^\circ$). Linear plots show the reflected luminance versus the zenith reflection angle. BRDF sections measured on different areas may cross over each other twice (Fig. 5).

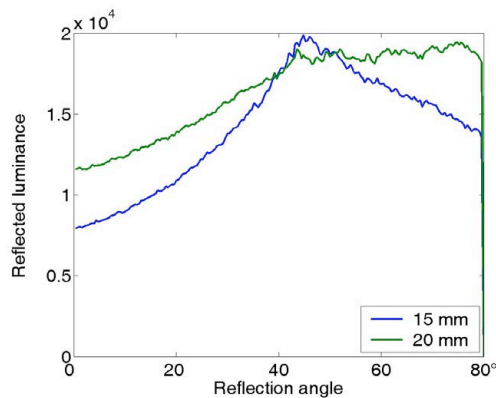


Figure 5. BRDF specular sections collected on two different points of the raw surface.

The series of section plots of the BRDF obtained in the specular plane at sequential positions show a tilt of the reflected light distribution (Fig. 6). While the reflected luminance increases at angles further than the peak $\theta_r = [45^\circ, 80^\circ]$, it may decrease at angles smaller than the peak $\theta_r = [0^\circ, 45^\circ]$

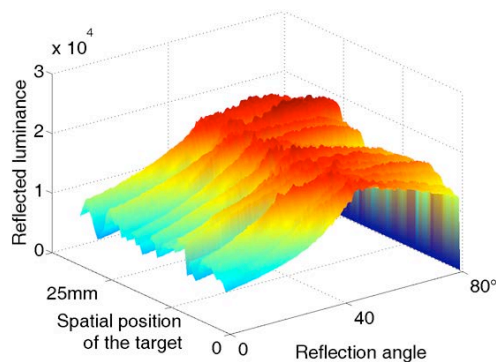


Figure 6. Section plots of the BRDF obtained in the specular plane at sequential positions. Left scale refers to successive measurements along the surface with 0,5 mm steps. Right scale: angle θ_r in the

half reflection hemisphere, 0° corresponds to the normal of the element surface. Vertical scale: luminance of the surface element in the direction θ_r .

We further examined the positions of peaks and troughs in the distribution of the reflected luminance exiting from successive measured areas, at every reflection angle. It has been possible to find a pair of angles where peaks replace troughs and conversely (Fig. 7). It relates to the contrast inversion noticed when the piece of wood is observed from different point of views.

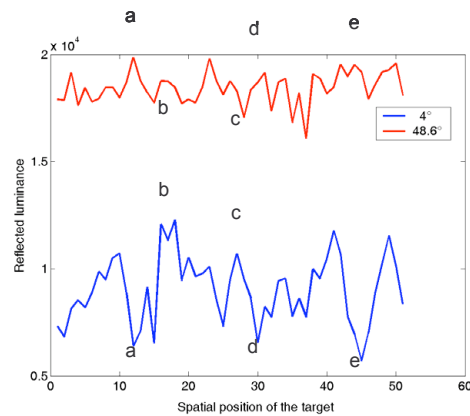


Figure 7. Coincidence of peaks and troughs of the reflected luminance distribution at two reflection angles.

Varnished surface

BRDFs are typical of glossy surfaces (Fig. 8), with a peaky diffusion lobe in the specular direction (Obein et al., 2004). Almost no light is reflected outside a cone at $\theta_r = [40^\circ, 50^\circ]$ and $\phi_r = [-5^\circ, 5^\circ]$.

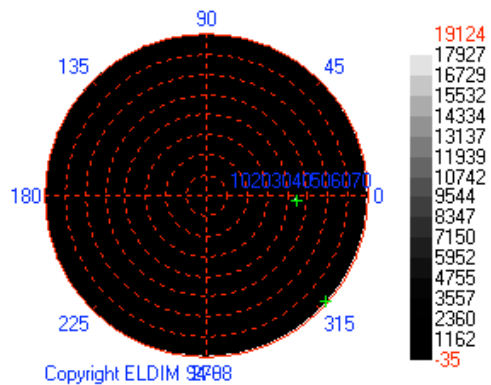


Figure 8. BRDF plot obtained using EZ.contrast®, ELDIM. Example for the varnished wood surface illuminated at $\theta_i = 45^\circ$, $\phi_i = 180^\circ$.

The series of section plots of the BRDF obtained in the specular plane at sequential positions (Fig. 9) show irregularities of the peak height that correspond to variations of gloss. These may be due to an uneven application of the varnish or to an uneven adherence of the varnish on the substrate.

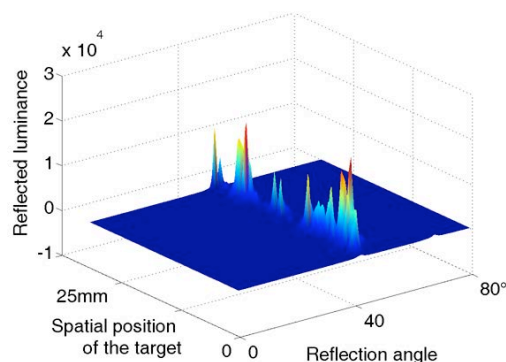


Figure 9. Section plots of the BRDF obtained in the specular plane at sequential positions of the varnished face. Scales as in Figure 6.

DISCUSSION

When varnished, the pattern of the wood appears as a variation of lightness, although the variation of gloss was clearly visible on the raw material. Violin-makers and restorers know that when they varnish a rough material, the gloss is enhanced on the one hand and the true colour of the material is recovered in directions out of the specular peak on the other hand. This is valid for isotropic materials. In the case of wood, the raw surface is strongly anisotropic. We question the origin of the pattern of the varnished surface. Is really the native lightness of the flamed maple highly variable? Or could the varnish transform the heterogeneous roughness to a variation of lightness?

As the glossy pattern of the raw surface and the lightness pattern of the varnished surface show some waviness similarities, we looked for correlations between the spatial profiles of the reflected luminance when the wood sample is translated. Precisely, we examined every pair of profiles collected at any reflection angle on the raw surface and on the varnished surface respectively. Because the recorded BRDFs are slightly noisy, we replaced every data by the average of five neighbouring data. The

result of the computation is a table of correlation coefficients (Fig. 10). The largest algebraic values indicate a close correspondence between the reflection on the varnished material and the reflection on the raw material. Let us note that in the absence of hypothesis, either high positive correlations or high negative correlations may reveal a link between the varnished and the raw material.

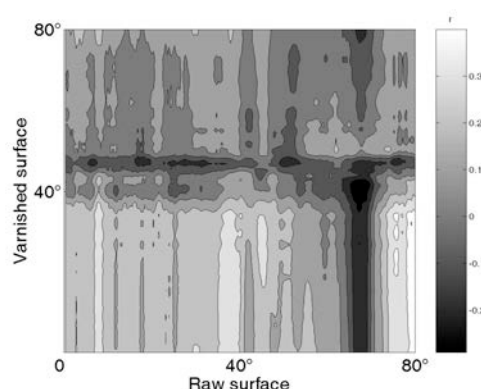


Figure 10. Graphical representation of the correlation coefficients between luminance spatial profiles measured at different reflection angles on the raw surface and on the varnished surface.

Absolute values of all correlation coefficients are lower than 0,4, indicating a non-significant correlation. Nevertheless, we notice that the distribution of the correlation coefficients shows a schematic organisation.

On the one hand, the correlation coefficient is very poor, close to zero, with any reflection direction further away than the specular peak for the varnished surface. Thus, at these angles, varnishing seems to perturbate at most the surface micro-texture. On the other hand, the correlation coefficient gets higher, up to 0,4, when the reflection direction is shorter than 40° for both the raw and the varnished surfaces. This may indicate that some structure of the surface of the raw material might transpose to the specific pattern observed on the varnished surface. We are even more inclined to give some truth to such a transposition that the two pieces were manufactured by sawing in two a unique wood log, which destroys a thin slice of material and leads to an imperfect correspondence of the co-located measured targets.

Besides, the same correlation pattern can be observed between the BRDF of the rough surface at any angle and the BRDF of the varnished surface at about 45°. This could originate from a slight tilt of the direction of the specular peak of reflectance of the varnished wood compared with the direction of the maximum reflectance of the rough piece of wood. Also, we could not formulate any explanation for the inversion of sign of the correlation coefficient between profiles obtained at small angle on the varnished surface when measured beneath 70° and above 70° on the raw surface.

Among possibilities to explain the lightness pattern is a modification of light absorption on specific areas of the surface. Let us note that the varnished surface was prepared after a traditional process that uses coloured resin. The dark stripes could be due to increased resin/varnish capillarity absorption in the wood channels that would result in higher absorbance values.

Ultimately, the origin of the wavy pattern might well be the peculiar roughness of the scraped and smoothed wood. It might not be necessary to hypothesize a subsurface model, such as the one proposed by Marschner et al. (2005), to explain the waviness of wood. Contrary to these authors hypothesis, we observe that on the varnished surface, the specular peak is so prominent that it makes difficult to retrieve the pattern typical of shininess.

Further investigation is needed to de-correlate the colour effect and the gloss effect.

CONCLUSION

By examining a series of BRDFs recorded across the raw surface of a piece of flamed maple, we have demonstrated that the wavy pattern of light appearing at the wood surface originates from an organised pattern of reflected light variation. This probably explains why wood is often considered as an animated material and why its naturalness is so difficult to reproduce.

A better understanding of the role of the original roughness of the raw material would allow predicting the final aspect of the varnished violins and other stringed musical instruments.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge Stéphane Vaiedelich (Musée de la musique, Paris) for his expert choice of the material and varnishing the wood piece, Michael Palmer (National Gallery of Art, Washington, DC) for information on the fine structure of maple wood, Sophie Vo, Nacim Ladjouze and Alexis Gatt for preparing the first versions of the software.

REFERENCES

- CIE 17.4-1987 *International Lighting Vocabulary*.
- FAHN, A. 1974. *Plant Anatomy*. 2nd Ed., Pergamon Press. Page 375.
- MARSCHNER, SR. WESTIN, SH. ARBREE, A. MOON, JT. Measuring and Modeling the Appearance of Finished Wood. ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH 2005 Proceedings), 727–734.
- OBEIN, G. KNOBLAUCH, K. VIÉNOT, F. 2004. Difference scaling of gloss: Nonlinearity, binocularity, and constancy. *Journal of Vision*, 4(9), 711-720.

Authors:

VIÉNOT Françoise
Muséum National d'Histoire Naturelle
Centre de Recherches et de Conservation des Documents Graphiques (CRCDG)
36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris, France
Phone + 33 1 40 79 53 17 / 53 00
Fax + 33 1 40 79 53 12
e-mail vienot@mnhn.fr

BAK Adrien
Ecole Supérieure d'Optique, Orsay

ECHARD Jean-Philippe
Laboratoire de Recherche et de Restauration
Musée de la Musique - Cité de la Musique
221, avenue Jean-Jaurès, 75019, Paris, France
e-mail jpechard@cite-musique.fr

**ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES VERNIS D'UN CORPUS D'INSTRUMENTS DE MUSIQUE EUROPEENS
DU 15^E AU 18^E SIECLE**

APPROCHE HISTORIQUE ET PERSPECTIVES DE CONSERVATION

Diverses hypothèses, souvent contradictoires, ont été émises sur la composition des vernis anciens d'instruments de musique, comme ceux d'Antonio Stradivari, et ce depuis plus d'un siècle. Ni ces hypothèses ni les quelques résultats expérimentaux apportés ne permettent aujourd'hui de bien appréhender les processus de vernissage suivis par les luthiers jusqu'à la fin du 18^e siècle en Europe. L'objectif de cette thèse est de confronter les informations rassemblées dans les sources historiques à l'analyse d'un certain nombre de vernis d'instruments d'époque grâce à une méthodologie analytique spécifique. L'étude des sources écrites et iconographiques montre qu'une compréhension globale et cohérente du sujet n'est pas possible sur la base de ces seuls éléments. Puis, une méthodologie ordonnant et optimisant les méthodes d'analyse physico-chimique est élaborée pour caractériser des vernis anciens d'instruments de musique. Elle privilégie les analyses *in situ* et non destructives, et lorsqu'un micro-prélèvement est possible, l'analyse de celui-ci est optimisée. Ainsi les techniques spectroscopiques (EDXRF, fluorimétrie), de micro-spectrométrie vibrationnelle (IRTF/synchrotron, Raman), d'analyses séparatives (GC/MS, Py-GC/MS) et d'imagerie (MEB/EDX, OCT) ont été appliquées à des vernis issus d'un corpus de soixante-dix instruments de collections patrimoniales européennes, en premier lieu celle du Musée de la musique de Paris. Les résultats obtenus portent à la fois sur la structure stratigraphique et sur la composition chimique, organique et inorganique, de chacune des strates identifiées dans le vernis. Ces résultats contribuent à apporter des éléments inédits sur l'histoire des techniques de vernissage et permettent d'aborder sous un angle nouveau les questions liées à la conservation de ces instruments de musique vernis et de toutes les valeurs qui y sont attachées.

Mots clés : vernis – chimie analytique – spectroscopie – lutherie – organologie – histoire des techniques

**PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF VARNISHES OF A CORPUS OF EUROPEAN MUSICAL INSTRUMENTS
FROM THE 15TH TO THE 18TH CENTURY**

HISTORICAL APPROACH AND CONSERVATION PROSPECTS

Various, and often contradictory, hypotheses have been raised for more than a century concerning the composition of ancient varnishes of musical instruments, in particular those made by Antonio Stradivari. Neither these hypotheses, nor the rare experimental results, allow grasping correctly the varnishing processes used by European instrument-makers until the end of the 18th century. The aim of this PhD work is to confront information collected in historical sources with the analysis of a group of instruments varnishes using a specific analytical methodology. First, the study of written and iconographical documents shows that a general and coherent understanding of this topic is not achievable on the basis of these sole elements. Then, a methodology organizing and optimizing chemical analytical methods is elaborated to characterize ancient varnishes of musical instruments. It prioritizes *in situ* and non destructive analyses, and, when micro-sampling is possible, its analysis is optimized. Thus, techniques as spectroscopies (EDXRF, fluorimetry), micro-spectrometries (FTIR/synchrotron, Raman), separative analyses (GC/MS, Py-GC/MS) and imaging techniques (SEM/EDX, OCT) have been applied to varnishes of a corpus of seventy instruments from European collections, mainly the one in Musée de la musique, Paris. Results deal both with the stratigraphy and the chemical –organic and inorganic– composition of each of the identified strata. These results bring novel insights to the history of varnishing techniques and suggest new approaches to the conservation of these varnished musical instruments and of all their values.

Keywords: varnish – analytical chemistry – spectroscopy – stringed instruments – instrument-making – organology – history of techniques